

UNIVERSITÉ DE PARIS  
**FACULTÉ DE PHARMACIE**

Année 1930-1931

N° 1

---

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

**QUELQUES SELS ORGANIQUES DE BISMUTH**

---

**THÈSE**

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris  
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le ..... 1930

PAR

**Emile PILON**

PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

---

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*  
DAMIENS, *Professeur.*  
PICON, *Agrégé.*

---

PARIS

AMÉDÉE LEGRAND, ÉDITEUR

93, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 93

—  
1930







UNIVERSITÉ DE PARIS  
FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1930-1931

N° 1

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

QUELQUES SELS ORGANIQUES DE BISMUTH

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris  
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le ..... 1930

PAR

**Emile PILON**

PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*  
DAMIENS, *Professeur.*  
PICON, *Agrégé.*

PARIS

AMÉDÉE LEGRAND, ÉDITEUR

93, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 93

1930

# PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

## ADMINISTRATION

MM. RADAIS, Doyen, O. ✱, U I.  
 E. PERROT, Assesseur, O. ✱, U I.  
 G. DURSANT, Secrétaire, ✱, U I

## PROFESSEURS

|                             |                                     |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| MM. RADAIS, O. ✱, U I.      | Cryptogamie et Microbiologie.       |
| BÉHAL, Membre de l'Institut |                                     |
| C. ✱, U I.                  | Chimie organique.                   |
| PERROT, O. ✱, U I.          | Histoire naturelle des médicaments. |
| COUTIÈRE, O. ✱, U I.        | Zoologie.                           |
| LEBEAU, O. ✱, U I.          | Pharmacie chimique.                 |
| GUERBET, ✱, U I.            | Toxicologie.                        |
| BOUGAULT, ✱, U I.           | Chimie analytique.                  |
| GORIS, ✱, U I.              | Pharmacie galénique.                |
| GUÉRIN, ✱, U I.             | Botanique générale.                 |
| TASSILLY ✱, U I.            | Physique.                           |
| DAMIENS, O. U I.            | Chimie minérale.                    |
| HERISSEY, ✱, U I.           | Chimie biologique.                  |
| SOMMELET, ✱, U I.           | Hydrologie et Hygiène.              |

*Professeurs honoraires* : MM. A. VILLIERS, ✱, U I., GRIMBERT, ✱, U I. et  
 DELÉPINE, O. ✱, U I.

## CHARGÉS DE COURS

|                       |                                           |
|-----------------------|-------------------------------------------|
| MM. FABRE, U I.       | Minéralogie.                              |
| MARC HONNORAT, ✱ U I. | Législat. et Déontologie pharmaceutiques. |
| LUTZ, ✱, U I.         | Cryptogamie.                              |
| LAUNOY O. ✱, U I.     | Pharmacodynamie.                          |

## AGRÉGÉS EN EXERCICE

|                   |                 |                 |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| MM. LUTZ, ✱, U I. | MM. FABRE, U I. | MM. BEDEL, U I. |
| LAUNOY, ✱, U I.   | MASCRÉ, U I.    | REGNIER, U I.   |
| DELABY, U A.      | FLEURY, U I.    |                 |
| PICON, U I.       | BACH, U I.      |                 |

## CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

|                                                     |                                                       |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| MM. BEDE, U I.                                      | Chimie générale.                                      |
| FABRE, U I. et REGNIER, U I., agrégés               | Chargés des travaux de chimie analytique.             |
| SOUÈGES, U I.                                       | Micrographie.                                         |
| LEROUX, U I.                                        | Physique.                                             |
| DEVAL, U I.                                         | Microbiologie.                                        |
| DELABY, ✱ U A, PICON, U I. et FLEURY U I., agrégés, | chargés des travaux généraux de 4 <sup>e</sup> année. |

*Bibliothécaire en chef* : M. BEAULIEUX, U I.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR LEBEAU  
PROFESSEUR DE PHARMACIE CHIMIQUE A LA FACULTÉ  
DE PHARMACIE DE PARIS  
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

*En témoignage de mon profond respect.*



A MONSIEUR LE PROFESSEUR DAMIENS  
PROFESSEUR DE CHIMIE MINÉRALE A LA FACULTÉ DE PHARMACIE  
DE PARIS  
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ PICON  
PHARMACIEN DES HÔPITAUX DE PARIS

*En témoignage de vive reconnaissance et de  
profond attachement.*



A MES PARENTS

A MES AMIS



## Introduction

---

L'étude des sels organiques de bismuth solubles dans les dissolvants organiques présentant une certaine importance tant au point de vue chimique, qu'au point de vue thérapeutique, il nous a paru intéressant de poursuivre quelques recherches sur la préparation et la solubilité de certains sels formés avec des acides organiques de la série acyclique.

En parcourant la littérature chimique nous avons pu constater que de nombreux sels organiques de bismuth avaient déjà été préparés, les uns en utilisant la méthode de double décomposition, les autres par action directe d'un acide sur l'oxyde de bismuth.

PAR DOUBLE DÉCOMPOSITION. Causse (1) prépare un salicylate basique en faisant agir des proportions variables de solution de salicylate de sodium neutre, ou rendue alcaline, par addition de soude, sur du chlorure de bismuth maintenu en solution aqueuse neutre, grâce à la présence à saturation de chlorure de sodium. Causse obtient ainsi des produits cristallisés, mais qui retiennent toujours des proportions plus ou moins considérables de chlorures.

Dans le but d'éviter l'action dissociante de l'eau sur les sels

---

(1) CAUSSE. — Bull. Soc. Chim. (2) 1891, 6, 842.

de bismuth dans la méthode par double décomposition, Yvon (1) a utilisé comme milieu dissolvant de l'eau glycinée ; de cette manière il prépare un oléostéarate ; Wolff (2), puis Killick (3) un oléate ; Juillet et Kagoucy (4) un salicylate ; mais notons que la constitution chimique de ces corps n'a pas été étudiée et que vraisemblablement, ils ne peuvent être considérés comme des composés définis. Par contre, Godfrin (5), en 1910, sépare le benzoate neutre à l'état cristallisé. Picon (6) étudiant les salicylates, isole à l'état de pureté le sel neutre cristallisé par cette méthode de double décomposition en milieu glyciné ; il obtient également un valérienate basique (7) cristallisé qui est soluble dans l'alcool méthylique. En 1929, il prépare le ricinoléate et le sulforicinate neutres par le même procédé.

La solution aqueuse de mannite a été aussi adoptée par un troisième groupe d'auteurs, toujours dans le but d'éviter la dissociation des sels de bismuth par l'eau ; c'est ainsi que Vanino et Zumbusch (8) en traitant une solution aqueuse d'azotate neutre de bismuth et de mannite par de l'acide oxalique en proportion déterminée, parviennent à isoler un oxalate neutre cristallisé sensiblement pur.

Fabrègue (9), opérant également en milieu mannitique, obtient l'oxalate et le malonate neutres à l'état cristallisé, le butyrate et le valérienate neutres à l'état amorphe.

Mais, comme le fait remarquer Picon, si, dans certains cas, la méthode par double décomposition permet d'isoler des sels

---

(1) YVON. — Journ. Pharm., (4) 1879, 29, 245.

(2) WOLFF. — Amer. Journ. Pharm., 1881, 11, 545.

(3) KILLICK. — Pharmaceutical Journal, 1881, 9, 869.

(4) JUILLET et KAGOUCY. — Journ. Pharm. Chim. (5) 1884, 9, 115.

(5) GODFRIN. — Journ. Pharm. Chim. (7) 1910, 3, 835.

(6) M. PICON. — Journ. Pharm. Chim. (8) 1926, 3, 145.

(7) M. PICON. — Journ. Pharm. Chim. (8) 1927, 4, 529.

(8) VANINO et ZUMBUSCH. — Deutsch. Chem. Gesells 1908, 41, 3994.

(9) FABRÈGUE. — Thèse Pharm. Sup., Montpellier, 1925.

purs parfois cristallisés, souvent elle conduit à la formation de composés amorphes souillés de sels minéraux étrangers. C'est pourquoi il est avantageux pour la préparation de certains sels, d'avoir recours au procédé direct consistant dans l'action d'un acide sur l'oxyde de bismuth.

Avant d'aborder l'examen des composés ainsi obtenus, rappelons que Colonna (1), en 1905, par action du bismuth métallique sur l'acide formique ou l'acide acétique, portés à l'ébullition, parvint à isoler deux sels neutres cristallisés.

PAR ACTION DE L'ACIDE SUR L'OXYDE DE BISMUTH, Engelhard (2) le premier en 1848, puis Bruning (3) en 1857, préparent un lactate de bismuth dont ils ne donnent pas la formule.

Ce composé fera, du reste, l'objet de nombreuses recherches ; Richard (4), en chauffant à l'ébullition l'acide dilué en milieu aqueux avec de l'oxyde jaune, puis par cristallisation après refroidissement, isole un lactate acide cristallisé de formule définie.

Telle (5) obtient également un lactate cristallisé défini paraissant basique, mais il substitue l'hydrate d'oxyde de bismuth à l'oxyde anhydre.

Frébault (6), en 1903, prépare un acétate acide de bismuth par dissolution à chaud de l'oxyde de bismuth dans un excès d'acide et cristallisation par refroidissement. Thibault (7), en opérant en milieu aqueux, isole le phtalate, le mellate et le paraoxybenzoate neutres de bismuth. Delluc (8) obtient les

---

(1) COLONNA. — Gazz. Chim. Ital., 1905, 35, 224.

(2) ENGELHARD. — Liebig's Annal, 1848, 65, 367.

(3) BRUNING. — Liebig's Annal, 1857, 104, 115.

(4) RICHARD. — Thèse Doct. Pharm., 1908, 246, 484.

(5) TELLE. — Arch. Pharm., 1908, 246, 484.

(6) FRÉBAULT. — Bull. Soc. Chim., 1908, 29, 857.

(7) THIBAUT. — Bull. Soc. Chim., 1904, 31, 135.

(8) DELLUC. — Bull. Soc. Chim., Bordeaux, 1908, 158, 1562.

formiates, acétates et benzoates cristallisés en chauffant les acides correspondants avec de l'oxyde jaune anhydre en l'absence d'eau. Par le même procédé, Fabrègue (1), en 1925, isole le butyrate et le valérianate neutres. Picon (2), étudiant les salicylates, obtient un sel basique par action directe de l'acide sur l'oxyde de bismuth en présence d'eau. Deux ans plus tard, le même auteur prépare l'hexahydrobenzoate neutre en chauffant les quantités théoriques d'acide hexahydrobenzoïque et d'oxyde jaune ; ce sel étant soluble dans les dissolvants organiques, il observe qu'il peut être isolé à l'état de pureté en procédant à un épuisement par la benzine chaude.

Le camphocarbonate (3), le pinonate, le cyclohexanoléthanoate et le camphoroxalate (4) sont obtenus par une méthode identique ; mais, ici, il est indispensable de commencer le chauffage en milieu aqueux, que l'on fait suivre d'un traitement à la benzine chaude qui solubilise le sel neutre.

Dans la préparation de certains sels d'acides saturés de la série acyclique, l'octylate et le palmitate, le même auteur constate que l'action de la chaleur en milieu aqueux ne conduit pas au sel neutre et qu'il faut continuer la réaction en milieu benzénique jusqu'à élimination complète de l'eau provenant de la combinaison de l'acide avec l'oxyde.

Nous avons appliqué cette dernière méthode à la préparation de divers autres sels d'acides de la série acyclique et examiné également les produits fournis par la méthode de double décomposition.

La thérapeutique utilisant de plus en plus les solutions de sels de bismuth au lieu des suspensions, la solubilité de ces composés a été particulièrement étudiée. Picon, notamment, a remarqué que certains sels sont solubles dans la plupart des

---

(1) FABRÈGUE. — Thèse Pharm. Sup., Montpellier, 1925.

(2) M. PICON. — Journ. Pharm. Chim. (8) 1926, 3, 145.

(3) M. PICON. — Journ. Pharm. Chim. (8) 1928, 8, 206.

(4) M. PICON. — Journ. Pharm. Chim. (8) 1929, 10, 481.

liquides organiques, les uns comme l'hexahydrobenzoate, l'octylate, le palmitate, le ricinoléate dans les dissolvants non oxygénés, les autres contenant un atome d'oxygène supplémentaire dans leur molécule, comme le camphocarbonate, le pinonate, le cyclohexanoléthanoate, le sulforicinate dans tous les dissolvants même oxygénés ; cette constatation semble indiquer que l'introduction de cet atome d'oxygène supplémentaire dans la molécule d'un acide empêche la dissociation par l'eau du sel de bismuth.

L'examen de ces différentes publications montre l'intérêt que peut apporter l'étude d'un plus grand nombre de sels de bismuth, afin de pouvoir formuler des remarques de plus en plus précises au point de vue de la préparation et de la solubilité de ces composés. Aussi M. le Professeur Agrégé Picon a bien voulu nous charger de poursuivre l'étude de combinaisons bismuthiques fournies par certains acides gras de poids moléculaire élevé ; parmi ces acides, les uns sont saturés, tels que les acides *décylique*, *duodécylique*, *tétradécylique* et *stéarique* ; les autres renferment une liaison éthyénique dans leur molécule comme les acides *undécylénique*, *oléique* et *érucique* ; un dernier enfin comporte une liaison acétylénique : l'acide *béhénolique*.

L'étude entreprise comprendra pour chacun des sels isolés les points suivants :

- 1° Description du mode de préparation ;
- 2° Analyse du composé formé ;
- 3° Solubilité dans les différents dissolvants organiques ;
- 4° Action de l'eau ;
- 5° Décomposition sous l'influence de la chaleur.

Qu'il nous soit permis, avant d'aborder l'exposition de notre sujet, de remercier respectueusement M. le Professeur Lebeau qui a bien voulu accepter la présidence de cette thèse.

Nos remerciements vont aussi à M. le Professeur Damiens, qui a consenti à faire partie de notre jury.

Que M. le Professeur Picon trouve ici le témoignage de notre vive reconnaissance pour les conseils si bienveillants qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de nos travaux exécutés dans son laboratoire.

Enfin, nous n'oublierons pas les sages conseils de M. Courtois, assistant de M. le Professeur Lebeau ; qu'il soit assuré de notre gratitude.

---

## PREMIÈRE PARTIE

---

# Sels de bismuth formés avec des acides saturés

---

## CHAPITRE PREMIER

---

### Décylates de bismuth

---

Avant de décrire ces composés, nous rappellerons brièvement les procédés de préparation de l'acide décyclique, ainsi que ses principales constantes physiques.

L'acide normal  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^8\text{Co}^2\text{H}$  a été découvert par Chevreul (1) dans le beurre, puis par Georgey (2) dans l'huile de coco. Suivant Rowney (3) on peut en retirer des quantités assez considérables des portions de l'huile odorante des dis-

---

(1) CHEVREUL. — Journ. Pharm. Chim., 1844, 49, 226.

(2) GEORGEY. — Ann. der Chem und Pharm., 1848. 65. 290.

(3) ROWNEY. — Ann. der Chem und Pharm., 1851, 79, 236.

tilleries d'Ecosse qui bouillent au-dessus de l'alcool amylique, c'est-à-dire au-dessus de  $132^{\circ}$  ; l'acide décyclique se trouve dans ce liquide à l'état de décylate d'amyle ; il suffit de le décomposer par de la potasse caustique et de traiter le décylate de potassium formé par de l'acide chlorhydrique.

Buisine (1) le retire des eaux fermentées provenant du désuintage des laines ; après avoir mis en liberté par l'acide sulfurique, les acides gras contenus dans ces eaux, on les extrait par l'éther ; après filtration le dissolvant est évaporé et l'huile brute obtenue est lavée à l'eau bouillante. On filtre à chaud et sature par le carbonate de sodium ; un lavage à l'éther entraîne les composés non acides, et la couche aqueuse renfermant les sels alcalins, est décantée. Les acides gras sont précipités par addition d'acide sulfurique dilué ; on entraîne par la vapeur d'eau les acides volatils et l'acide décyclique qui constitue le résidu de ce traitement est purifié par transformation en sel de baryum. On décompose finalement ce sel au sein de l'eau par de l'acide sulfurique qui libère l'acide organique sous forme d'un composé solide presque incolore.

Depuis une vingtaine d'années l'acide décyclique est surtout retiré de l'huile de coco, dont il constitue la dixième partie, cette matière première étant devenue d'un usage industriel courant pour la fabrication de certaines graisses alimentaires.

Eldson (2) décrit ainsi sa préparation : 500 grammes d'huile de noix de coco sont placés avec 1200 centimètres cubes d'alcool méthylique contenant 1 à 2 % d'acide chlorhydrique dans un flacon conique ; le tout est chauffé au bain-marie jusqu'à solution claire, cette opération demande de 10 à 15 heures, mais le chauffage est continué encore pendant 10 heures pour que la réaction soit complète. Le mélange, par refroidissement, laisse déposer une grande quantité d'éthers que

---

(1) BUISINE. — C. R. Ac. Sc. 1887, 105, 614.

(2) ELDSOON. — The Analyst, 1913, 38, 8.

l'on sépare. Le résidu alcoolique est dilué avec son volume d'eau et épuisé à plusieurs reprises avec de l'éther sulfurique. La solution étherée est ajoutée aux éthers déjà séparés, et le tout lavé en deux fois avec une solution diluée de carbonate de soude, puis avec de l'eau distillée ; on sèche finalement avec du sulfate de soude et l'éther sulfurique est distillé à basse température.

Les éthers obtenus sont fractionnés dans le vide à la pression de 14 mm., le décylate de méthyle passe entre 100 et 128° ; il est fractionné à nouveau et on retient ce qui passe à 114° sous un vide de 15 mm. En faisant bouillir ce dernier avec de la potasse caustique, il se forme de l'alcool méthylique qui distille et du décylate de potassium qui reste en dissolution dans l'eau.

Il suffit d'ajouter de l'acide chlorhydrique à cette solution pour que l'acide décylique se sépare ; on le purifie en passant par le sel de baryum, celui-ci étant ensuite décomposé par de l'acide sulfurique dilué.

La purification est complétée en le dissolvant dans l'alcool et en ajoutant à la liqueur alcoolique une quantité d'eau suffisante pour déterminer l'apparition d'un trouble permanent, l'acide se dépose à l'état cristallisé.

L'acide décylique est une substance cristalline, incolore, d'une légère odeur de boue, d'où son autre nom d'acide caprique.

Il est très soluble à froid dans l'alcool, l'éther, la benzine et la plupart des dissolvants organiques.

L'eau froide ne le dissout pas, mais l'eau bouillante en solubilise une petite quantité et l'abandonne par refroidissement en paillettes cristallines.

Georgy et Rowney indiquent 31° comme point de fusion de l'acide pur. Krafft (1) donne le point d'ébullition suivant :

---

(1) KRAFFT. — Deutsch. Chem., Gesells, 1878, 15, 1708.

199-200° sous la pression de 100 mm. et fixe le point de fusion également à 31°.

Grimm (1) cite le point d'ébullition de 268-270° sous 760 mm. Fischer (2) a étudié la densité et indique pour l'acide pur à 37° par rapport à l'eau distillée à 4° d  $\frac{37^\circ}{4^\circ} = 0,930$ .

L'acide décylique qui a été utilisé au cours de ce travail a été trouvé dans le commerce et nous avons vérifié son état de pureté en prenant son point de fusion, son point d'ébullition et sa densité.

Pour étudier le point de fusion la méthode suivante a été adoptée, l'acide est aspiré dans un tube capillaire à paroi mince de 2 centimètres de long. Une des extrémités est fermée à la flamme et le tube est attaché à la tige du thermomètre de façon que l'acide gras et le mercure de l'ampoule se trouvent au même niveau. Après 24 heures de repos, le thermomètre est plongé dans de l'huile de vaseline contenue dans un récipient approprié ; on chauffe avec précaution et on note comme point de fusion la température à laquelle la colonne d'acide gras est parfaitement limpide. En procédant ainsi nous avons trouvé la température de 31° pour l'acide décylique employé.

Après avoir dissout une petite quantité d'acide dans son poids d'alcool éthylique on refroidit la solution à 0°, il se forme des cristaux d'acide décylique qui sont essorés sur filtre Buchner, puis desséchés dans le vide sulfurique. L'alcool restant abandonne également par évaporation de l'acide décylique ; sur ces deux corps qui forment en quelque sorte les produits de tête et de queue, le point de fusion était identique et correspondait également à 31°.

---

(1) GRIMM. — Ann. der Chem. und Pharm., 1871, 157, 264.

(2) FISCHER. — Ann. der Chem. und Pharm.; 1861, 118, 312.

Le point d'ébullition a été déterminé à la pression atmosphérique et trouvé égal à  $267^{\circ}$ .

La densité étudiée au moyen de la méthode du flacon a donné les résultats suivants d  $\frac{37^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,928$ .

Ces déterminations permettent d'établir une comparaison entre les constantes physiques de l'acide décyclique employé et celles adoptées comme spécifiques d'un produit pur.

|                                            | Acide décyclique employé | Acide pur    |
|--------------------------------------------|--------------------------|--------------|
| Point de fusion                            | $31^{\circ}$             | $31^{\circ}$ |
| Point d'ébullition à 760 mm.               | 267                      | 270          |
| Densité d $\frac{37^{\circ}}{4^{\circ}} =$ | 0,928                    | 0,930        |

De l'examen de ces chiffres il résulte que l'acide décyclique qui nous a été fourni par le commerce était un acide sensiblement pur.

#### ACTION DE L'ACIDE DÉCYLIQUE SUR L'OXYDE JAUNE DE BISMUTH.

— Si, en suivant la méthode indiquée par Picon (1) pour la préparation de l'octylate neutre on fait agir l'acide décyclique sur l'oxyde de bismuth (2) employé en léger excès, on s'aper-

(1) PICON. — Journ. Pharm., Chim. (8), 1929, 10, 482.

(2) L'oxyde jaune de bismuth anhydre répondant à la formule  $O^3Bi^2$  a été ainsi préparé : 100 grammes de sous-nitrate de bismuth exempt d'arsenic et de plomb sont dissous à froid dans 1000 grammes d'acide azotique au cinquième, la solution est filtrée sur de l'amianté et de la lessive de soude est ajoutée jusqu'à réaction alcaline ; on chauffe en agitant pendant une heure, le précipité jaune qui se forme est lavé par décantation, puis sur filtre Buchaer avec de l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavages ne soient

çoit que la réaction à la température du bain-marie bouillant reste nulle aussi longtemps que l'on n'ajoute pas une petite quantité d'eau ; mais en présence de ce liquide l'oxyde se transforme et la coloration passe du jaune au blanc.

Le décylate ainsi formé au contact de l'eau est en partie dissocié, le produit soluble dans la benzine après dessiccation ne contient, en effet, que 28 à 29 % d'oxyde de bismuth au lieu de la teneur théorique de 32,12 % pour le sel neutre. Il faut compléter la réaction en l'absence totale d'eau. A cet effet le chauffage est continué en milieu benzénique, des gouttes d'eau se condensent dans le tube de réfrigération qui a été adapté sur le ballon, leur apparition cesse quand la formation du sel neutre est complète. Celui-ci est isolé par un épuisement à la benzine chaude et analysé après départ complet du dissolvant.

Un essai a été effectué sans excès d'oxyde en suivant ce mode de préparation. A la fin de l'opération, le chauffage a été continué pendant 8 jours en présence de benzine, il reste toujours 3 % d'un produit insoluble qui contient 62 % d'oxyde jaune et la teneur du sel soluble ne dépasse pas 30,60 % d'oxyde. Cette expérience montre qu'il est indispensable d'opérer en présence d'un excès d'oxyde.

Ces essais préliminaires laissent entrevoir la possibilité d'isoler deux décylates de bismuth, l'un neutre, l'autre basique, qui ont pu être préparés tous les deux à l'état de pureté par les procédés ci-après décrits.

---

plus alcalines, et que le précipité ne donne plus la réaction des azotates avec le réactif au sulfate de diphenylamine. Le produit obtenu est desséché à l'étuve à 100°, puis dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, et ensuite passé sur un tamis aussi fin que possible.

## Décylate neutre de bismuth ( $C^{10}H^{19}O_2$ )<sub>3</sub>Bi

### PRÉPARATION.

On emploie à cet effet les quantités des corps calculées d'après leurs poids moléculaires, mais avec un excès de 10 % d'oxyde jaune soit pour 10 gr. 32 d'acide décylque 5 gr. 10 d'oxyde jaune de bismuth anhydre.

Ces deux corps sont pulvérisés au mortier et le mélange est introduit dans un ballon de pyrex de 200 centimètres cubes. Après avoir ajouté 10 grammes d'eau distillée on adapte sur le ballon un tube de verre de un mètre de long. L'appareil est placé dans un bain-marie bouillant, au bout de quatre heures la couleur jaune de l'oxyde de bismuth a disparu, après refroidissement l'eau est décantée et le produit pulvérisé. Le mélange est porté à nouveau dans le ballon et l'action de la chaleur poursuivie pendant 20 heures consécutives. L'eau est retirée par filtration après refroidissement, puis le corps est pulvérisé et placé dans un ballon sec avec 100 centimètres cubes de benzine, celle-ci est distillée et le même traitement est répété une deuxième fois pour entraîner toute trace d'humidité.

Dix centimètres cubes de benzine étant finalement laissés dans le ballon on remet celui-ci au bain-marie bouillant. Des gouttelettes d'eau se condensent dans le tube de réfrigération, elles sont enlevées toutes les 2 heures, leur formation cesse après 48 heures. On ajoute, à ce moment, 100 centimètres de benzine et après un repos d'une demi-heure à 50 degrés, la solution claire est décantée, le résidu est versé sur un filtre placé dans un entonnoir couvert d'une plaque de verre et lavé avec la quantité minimum de benzine chaude. Le lavage est complet lorsque 20 centimètres cubes de dissolvant ne donnent plus de résidu après évaporation.

On obtient ainsi deux composés bismuthiques, l'un soluble

dans la benzine qui est le décylate neutre, et l'autre insoluble qui est un sel basique.

Le sel neutre en solution benzénique est privé de dissolvant par distillation au bain-marie bouillant à la pression ordinaire, puis en mettant le produit en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif desséché à 400° dans un dessiccateur où le vide a été fait au moyen de la pompe à vapeur de mercure (modèle de Weiss), le corps est pesé chaque jour jusqu'à ce que son poids reste constant. Le rendement en sel neutre correspond à 77,40 %.

#### ANALYSE.

La composition du sel ainsi obtenu a été établie en soumettant à l'analyse des échantillons provenant de préparations différentes mais identiques quant au procédé.

Pour chacun d'eux nous avons déterminé la teneur centésimale d'une part en oxyde de bismuth et d'autre part en acide décylrique.

DOSAGE DU BISMUTH : Cet élément a été dosé, par calcination du sel à l'air dans un creuset de porcelaine, à température aussi basse que possible pour détruire la matière organique, sans volatiliser le bismuth, puis à une température plus élevée pour oxyder complètement le métal et le transformer en oxyde jaune de bismuth  $O^3 Bi^2$ .

| Prise d'essai | $O^3 Bi^2$ trouvé | $O^3 Bi^2$ trouvé par 0/0 | $O^3 Bi^2$ calculé pour<br>( $C^{10} H^{10} O^2$ ) $^3 Bi$ |
|---------------|-------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------|
| 0,4387        | 0,1365            | 31,11                     | —                                                          |
| 0,3635        | 0,1165            | 32,05                     | 32,12                                                      |
| 0,2792        | 0,0884            | 31,66                     |                                                            |
| 0,4390        | 0,1406            | 32,02                     |                                                            |

DOSAGE DE L'ACIDE DÉCYLIQUE. — Pour évaluer la teneur en acide décylique deux procédés ont été employés, l'un pondéral, l'autre volumétrique.

a) Méthode pondérale : une prise d'essai voisine de 50 centigrammes, exactement pesée, est introduite dans une ampoule à décantation et traitée par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au dixième ; l'acide décylique libéré est entraîné par plusieurs épuisements à l'éther sulfurique. Les liqueurs étherées réunies, soit 75 centimètres cubes, sont lavées avec quelques centimètres cubes d'eau distillée dans une autre ampoule à décantation et évaporées, dans un cristalliseur taré, à l'air libre, puis dans le vide. Les pesées effectuées après évaporation du dissolvant à la pression ordinaire, étaient sensiblement égales à celles trouvées après dessiccation dans le vide, le tableau suivant permet de constater le pourcentage en acide décylique.

| Prise d'essai<br>— | Acide trouvé |            | Acide trouvé p. 100 | Acide calculé p.<br>(C <sup>10</sup> H <sup>19</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|--------------------|--------------|------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|                    | avant vide   | après vide |                     |                                                                                       |
| 0,5280             | 0,3755       | 0,3750     | 71,02               | 71,56                                                                                 |
| 0,5187             | 0,3688       | 0,3685     | 71,42               |                                                                                       |
| 0,5135             | 0,3650       | 0,3650     | 71,00               |                                                                                       |
| 0,4650             | 0,3314       | 0,3308     | 71,13               |                                                                                       |

b) Méthode volumétrique : on pèse environ 50 centigrammes de décybate neutre qui est porté dans un ballon avec 20 centimètres cubes d'une solution décimale de soude. Après une heure de chauffage au bain-marie bouillant, la décomposition est complète et le contenu du ballon est versé dans une fiole jaugée 100-110, le volume de 110 centimètres cubes est complété avec de l'eau distillée ayant servi au lavage du ballon. On filtre pour séparer l'oxyde de bismuth libéré et on recueille 100 centimètres cubes du filtrat. Sur ce prélèvement représentant les 10/11<sup>e</sup> du liquide initial, on effectue un do-

sage de l'excès de soude au moyen d'une solution décimor-  
male d'acide sulfurique en présence de phénolphtaléine, les  
résultats obtenus sont les suivants.

| Prise d'essai | Acide trouvé | Acide trouvé p. 0/0 | Acide calculé pour<br>(C <sup>10</sup> H <sup>19</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|--------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,3400        | 0,2427       | 71,39               | —                                                                                       |
| 0,5560        | 0,3921       | 70,53               | 71,56                                                                                   |

Le procédé pondéral, pour évaluer la teneur en acide du sel  
neutre, semble plus précis que la méthode basée sur un dosa-  
ge volumétrique. Ces différentes analyses permettent de cons-  
tater que les corps préparés répondent à la formule du décyl-  
late neutre de bismuth (C<sup>10</sup>H<sup>19</sup>O<sup>2</sup>)<sup>3</sup>Bi.

#### PROPRIÉTÉS.

Le décylate neutre de bismuth se présente sous la forme  
d'une poudre blanche amorphe ; son odeur est celle de l'acide  
décylique, sa saveur est acide et piquante. Le point de fusion  
déterminé selon la méthode classique, déjà employée pour  
l'acide décylrique, correspond à 77°. La lumière et l'air humide  
ne semblent pas l'altérer d'une façon sensible.

**SOLUBILITÉ :** Le sel neutre est insoluble à toutes tempéra-  
tures dans les alcools méthylique et éthylique, l'éther anhy-  
dre le dissout d'une façon incomplète ; l'acétone, l'éther acé-  
tique, l'éther de pétrole, l'huile d'olive, la benzine, le tétra-  
chlorure de carbone, le chloroforme et le sulfure de carbone  
le dissolvent entièrement.

Il est insoluble dans l'eau distillée, et un contact prolongé  
avec ce liquide ne semble pas le dissocier.

La solubilité et la stabilité du décylate neutre ont été en-  
suite étudiées au sein des liquides organiques suivants :  
éther, benzine, chloroforme, tétrachlorure et sulfure de car-

bone. Pour cela, un excès de sel est placé dans un petit flacon bouché émeri avec 15 centimètres cubes de dissolvant et agité fréquemment pendant plusieurs jours. Après 48 heures de repos dans un local à 15°, on prélève, à l'aide d'une pipette munie d'une floche de coton, 10 centimètres cubes de la solution claire surnageante, qui est ensuite déposée dans un creuset de porcelaine, taré, le dissolvant est évaporé à l'air libre, puis dans le vide. Une première pesée donne alors le poids de sel dissous, une deuxième après calcination fournit la quantité d'oxyde contenu dans le produit soluble.

En divisant le poids d'oxyde de bismuth par celui du composé dissous, on doit retrouver la quantité théorique d'oxyde jaune que contient le sel neutre; dans le cas contraire il y aurait dissociation. Les résultats obtenus au cours de ces différents essais, sont traduits par le tableau suivant. Plusieurs essais effectués après un contact plus prolongé du sel avec les différents dissolvants et en particulier avec le chloroforme et une quantité plus élevée de composé neutre, nous ont montré qu'après 48 heures la saturation était complète.

| Dissolvant employé | Quantité de corps<br>dans 100 cm <sup>3</sup> de<br>dissolvant | Quantité de O <sup>2</sup> Bi <sup>3</sup><br>dans 100 gr de<br>corps soluble | Quantité de O <sup>2</sup> Bi <sup>3</sup><br>dans le décylate<br>neutre |
|--------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Ether              | 1,61                                                           | 5,78                                                                          | 32,12                                                                    |
| Benzine            | 1,47                                                           | 31,50                                                                         |                                                                          |
| Chloroforme        | 1,41 et 1,55                                                   | 31,41 et 31,42                                                                |                                                                          |
| Tétrachlorure      | 2,10                                                           | 31,60                                                                         |                                                                          |
| Sulfure de carbone | 5,00                                                           | 31,33                                                                         |                                                                          |

Comme nous pouvons le constater, l'éther est le seul de tous ces dissolvants qui dissocie le décylate neutre de bismuth.

La solubilité de ce dernier a ensuite été étudiée dans l'huile d'olive. La méthode suivante a été adoptée : un excès de décylate est traité par 60 centimètres cubes d'huile au bain-

marie bouillant pendant 12 heures, dans un ballon muni d'un tube effilé et en agitant aussi souvent que possible. On laisse reposer 48 heures à 15° ; après filtration, 50 centimètres cubes de la solution claire sont additionnés de 50 centimètres cubes d'éther et traités par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammonium.

Le précipité de sulfure est recueilli sur un filtre et lavé à l'éther, puis dissous dans de l'acide azotique au demi. La solution recueillie dans un creuset de porcelaine taré est évaporée au bain de sable ; après calcination, le résidu d'oxyde jaune est pesé à poids constant, et, en ramenant les poids trouvés à 100 cm<sup>3</sup> d'huile, on a trouvé dans un premier dosage 0 gr. 0052 et dans un autre 0,0060, ce qui correspond à 0 gr. 0163 et 0 gr. 0187 de décylate neutre.

ACTION DE L'EAU : Nous avons recherché également si le décylate neutre en solution benzénique était dissocié par l'eau ; pour cela le procédé suivant a été adopté : 10 centimètres cubes d'une solution saturée benzénique obtenue à 15° avec le sel neutre est additionnée de 5 centimètres cubes d'eau distillée ; le mélange est agité et examiné tous les jours. Après une semaine, le mélange était resté parfaitement limpide.

Après évaporation de la benzine on a pesé 0 gr. 139 de sel dissous et après calcination 0 gr. 0445 d'oxyde jaune de bismuth, ce qui correspond à 32 grammes d'oxyde pour 100 gr. de sel dissous, la teneur théorique du sel neutre étant de 32,12 %.

Ces différentes opérations permettent de conclure que le sel neutre n'est pas dissocié par l'eau. Cette remarque paraît tout d'abord paradoxale, attendu que dans la préparation du décylate neutre nous avons été obligé de compléter l'action de l'acide sur l'oxyde en l'absence de toute trace d'humidité. Le sel neutre ainsi formé avec un acide à poids moléculaire élevé, est, peut-être, dans un état d'équilibre très stable qui lui permet de résister entièrement à l'action dissociante de l'eau

remarquée précédemment par Picon (1) pour l'octylate de bismuth.

#### ACTION DE LA CHALEUR :

L'action de la chaleur a été étudiée à 100° dans une étuve ; puis dans un petit four à résistance de nichrome réglé à 250°, température à partir de laquelle nous avons observé que tous les sels que nous avons étudiés, même les plus stables comme l'érucate et le béhénolate sont nettement décomposés.

A 100° la perte de poids est représentée par le tableau ci-dessous :

|                 | 1 <sup>er</sup> Echantillon | 2 <sup>e</sup> Echantillon |
|-----------------|-----------------------------|----------------------------|
| Poids initial   | 0,5298                      | 1,1520                     |
| Après 24 heures | 0,3978                      | 0,8585                     |
| — 3 jours       | 0,2998                      | 0,6510                     |
| — 8 —           | 0,2883                      | 0,6364                     |
| — 25 —          | 0,2722                      | 0,6230                     |
| — 30 —          | 0,2720                      | 0,6221                     |
| Perte de poids  | 48 %                        | 46 %                       |

On constate qu'à 100° le décylate neutre perd rapidement du poids ; en 3 jours il a diminué de 43 % ; après un mois la perte est de 47 % et le résidu contient 63 % d'oxyde jaune. Cette teneur se rapproche de celle du décylate de bismuthyle qui contient 57,72 % d'oxyde.

A 250° le décylate neutre subit également une décomposition par perte d'acide, ainsi que le montre le tableau suivant :

---

(1) M. PICON. — Journ. Pharm. Chim. (8). 1929, 10, 482.

|                | 1 <sup>er</sup> Echantillon | 2 <sup>e</sup> Echantillon |
|----------------|-----------------------------|----------------------------|
| Poids initial  | 1,0315                      | 0,9505                     |
| Après 2 heures | 0,7040                      | 0,6920                     |
| — 6 —          | 0,3660                      | 0,3285                     |
| — 12 —         | 0,3315                      | 0,2998                     |
| — 24 —         | 0,3312                      | 0,2993                     |
| Perte de poids | 68 %                        | 68,56 %                    |

On voit qu'à 250° l'acide est progressivement libéré et après 24 heures le poids reste constant, le résidu est jaune et est constitué par de l'oxyde de bismuth dans la proportion de 32 % pour le premier échantillon et de 31,56 % pour le deuxième. Après calcination, le poids du résidu n'a pas sensiblement varié ; il était respectivement de 0,3309 et 0,2991. Il apparaît donc que le décybate neutre est complètement dissocié par perte totale de son acide à la suite d'un chauffage à 250° pendant 24 heures.

### Décybate basique $C^9H_{19}C^2OBiO$ .

Au cours de la réaction résultant de l'action directe de l'acide décylique sur l'oxyde de bismuth, nous avons constaté la formation d'un composé insoluble dans la benzine. Le produit complètement privé de dissolvant dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif desséché à 400° et pesé jusqu'à poids constant, a fourni à l'analyse les résultats suivants :

DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH : par calcination, suivant la méthode déjà décrite pour l'analyse du sel neutre.

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé p. 0,0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> calculé pour<br>C <sup>9</sup> H <sup>19</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,2470        | 0,1608                                | 65,10                                        | 58,58                                                                                              |
| 0,3813        | 0,2480                                | 65,04                                        |                                                                                                    |

**DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE DÉCYLIQUE :**

| Prise d'essai | Acide trouvé | Acide trouvé p. 100 | Acide calculé pour<br>C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> Co <sub>2</sub> BiO |
|---------------|--------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 0,4815        | 0,1735       | 0,1732              | 35,99                                                                     |
| 0,5720        | 0,2030       | 0,2025              | 35,59                                                                     |
|               |              |                     | 43,69                                                                     |

Les chiffres donnés par l'analyse montrent que le composé insoluble dans la benzine contient un excès d'oxyde de bismuth par rapport au sel basique dit de bismuthyle ; le procédé par action directe de l'acide sur l'oxyde ne permet donc pas l'obtention d'un décybate basique de formule définie, mais ce sel peut être obtenu par la méthode de double décomposition qui est exposée ci-après.

**PRÉPARATION :**

On effectue deux solutions, l'une d'acide décylique en milieu glyciné sodique, l'autre d'azotate neutre de bismuth dans un mélange d'eau et de glycérine.

Les formules des deux liqueurs utilisées sont ainsi constituées :

*Solution 1 :*

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| Acide décylique   | 10 gr. 32          |
| Lessive de sodium | 6 cm <sup>3</sup>  |
| Glycérine         | 20 cm <sup>3</sup> |
| Eau               | 20 cm <sup>3</sup> |

Cette solution se prépare dans une capsule de porcelaine au bain-marie bouillant. Après avoir agité et chauffé pendant une demi-heure, on obtient un liquide parfaitement limpide ; on ajoute alors, tout en agitant, le mélange suivant :

*Solution 2 :*

|                                   |                    |
|-----------------------------------|--------------------|
| Azotate neutre de bismuth hydraté | 9 gr. 70           |
| Glycérine                         | 10 cm <sup>3</sup> |
| Eau distillée                     | 10 cm <sup>3</sup> |

Il se forme un précipité blanc qui se rassemble après refroidissement à la partie supérieure de la solution. Les eaux mères étant décantées, le précipité est lavé par trituration au mortier, à plusieurs reprises avec de l'eau distillée tiède, jusqu'à ce que les dernières eaux de lavage ne donnent plus de coloration sensible avec le réactif au sulfate de diphénylamine. Le produit est essoré finalement sur filtre Buchner et desséché dans le vide de la pompe de Weiss en présence d'acide sulfurique, puis d'anhydride phosphorique jusqu'à obtention d'un poids constant. Le corps ainsi desséché est souillé par une quantité plus ou moins grande d'impuretés, constituées surtout par de l'acide décylique et du décybate neutre, qui sont éliminées à la faveur d'un traitement approprié par de la benzine chaude. La purification est poursuivie jusqu'à ce que 20 centimètres cubes de benzine, provenant du dernier lavage, ne laissent plus de résidu après évaporation. Le produit finalement obtenu est totalement privé de benzine dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif desséché à 400°, puis lorsque le poids est constant sa constitution est déterminée par la méthode d'analyse déjà employée pour le sel neutre. Le rendement en décybate de bismuthyle correspondait à 7.85 % dans une première préparation et à 8,50 % dans une deuxième.

## ANALYSE.

### DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH :

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé p. 100 | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calculé pour<br>C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,1868        | 0,1075                                | 57,54                                        | —                                                                                                   |
| 0,1480        | 0,0852                                | 57,57                                        | 58,58                                                                                               |
| 0,3498        | 0,2005                                | 57,31                                        |                                                                                                     |

DOSAGE PONDÉRAT DE L'ACIDE DÉCYLIQUE :

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide p. 0/0 | Acide calculé pour<br>$C^{19}H^{19}Co^2BiO$ |
|---------------|---------------|--------------|---------------------------------------------|
| 0,5350        | 0,2390-0,2385 | 44,56        | —                                           |
| 0,5258        | 0,2338-0,2330 | 44,35        | 43,69                                       |

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'ACIDE DÉCYLIQUE :

| Prise d'essai | Acide trouvé | Acide trouvé<br>p. 0/0 | Acide calculé pour<br>$C^8H^{19}Co^2BiO$ |
|---------------|--------------|------------------------|------------------------------------------|
| 0,4568        | 0,2019       | 44,20                  | —                                        |
| 0,5010        | 0,2237       | 44,65                  | 43,69                                    |

Ces différents résultats montrent que le produit obtenu par la méthode de double décomposition répond sensiblement à la formule du décylate basique dit de bismuthyle  $C^9H^{19}Co^2BiO$ .

Il est cependant souillé par une petite quantité d'acide azotique ; celui-ci a été dosé au moyen du réactif sulfosalicylique, en suivant la méthode colorimétrique adoptée par Caron et Raquet (1) et nous avons trouvé que le décylate de bismuthyle obtenu contenait 1 gr. 50 % d'acide azotique.

PROPRIÉTÉS.

Le sel de bismuthyle ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe, qui n'est pas fusible même à 200°. Il est insoluble dans l'eau distillée et n'est pas dissocié par un contact prolongé avec ce liquide. Les alcools méthylique et éthylique, l'éther, l'acétone, l'huile d'olive, la benzine, le tétrachlorure, le sulfure de carbone et le chloroforme ne le dissolvent en aucune proportion.

Nous avons étudié, également sur le sel de bismuthyle l'ac-

---

(1) CARON et RAQUET. — Bull. Soc. Chim. (4), 1910, 7, 1025.

tion de la chaleur à 100° dans une étuve, et dans un four électrique, réglé à 250°, température à laquelle le sel commence à se décomposer nettement.

| A 100°           |        | A 250°           |         |
|------------------|--------|------------------|---------|
| Poids initial    | 1,8100 | Poids initial    | 0,2142  |
| Après 24 heures  | 1,6905 | Après 12 heures  | 0,1370  |
| — 3 jours        | 1,6472 | Après 24 heures  | 0,1229  |
| — 10 jours       | 1,6425 | — 48 heures      | 0,1227  |
| — 15 jours       | 1,6370 |                  |         |
| Perte de poids = | 9,55 % | Perte de poids = | 42,66 % |

Comme pour le sel neutre, nous remarquons que l'acide est partiellement libéré à la température de 100° et entièrement à 250° ; dans ce dernier cas, le résidu est jaune et constitué par de l'oxyde de bismuth.

En résumé, nous pouvons constater que pour les décylates, comme pour les octylates précédemment préparés par Picon, la méthode de double décomposition fournit le composé le plus dissocié soit le sel basique ; le procédé résultant de l'action de l'acide sur l'oxyde de bismuth, avec reprise par la benzine donne le sel neutre.

Ces deux composés sont très stables et ne sont pas décomposés par l'eau. Le décylate neutre se dissout dans la plupart des dissolvants organiques et sans dissociation pour les dissolvants non oxygénés, tandis que le sel basique est complètement insoluble. La faible solubilité du décylate neutre dans l'huile d'olive ne permet pas l'usage de ce sel sous forme de solution huileuse dans un but thérapeutique.

A 100° le sel neutre se décompose partiellement pour donner un produit dont la formule se rapproche du décylate de bismuthyle ; à cette température, le sel basique perd une faible quantité de son acide. A 250° les deux composés sont entièrement dissociés et donnent un résidu d'oxyde jaune de bismuth.

## CHAPITRE II

---

### Duodécylates de bismuth

---

Aucune publication n'ayant paru dans les différents périodiques de chimie au sujet des duodécylates de bismuth, leur étude fait l'objet de ce chapitre. Nous rappellerons tout d'abord, la préparation de l'acide duodécylique, les constantes physiques données par différents auteurs et celles trouvées au laboratoire pour l'acide livré comme pur par le commerce.

L'ACIDE DUODÉCYLIQUE  $C^{12}H^{24}O_2$  plus connu sous le nom d'acide laurique, fut découvert en 1842, par Marson, qui l'extrait des feuilles de laurier ; celles-ci épuisées à l'alcool, abandonnent après évaporation du dissolvant, un résidu renfermant de la laurostéarine, qui par saponification fournit l'acide duodécylique.

Krafft (1), quelques années plus tard, le retire de l'huile de laurier, dont il constitue environ la dixième partie.

Actuellement cet acide est préparé par fractionnement des éthers méthyliques formés par alcoololyse de l'huile de coco ; la méthode a été indiquée par Guérin (2), en 1903, puis par Eldson (3). Ce procédé de fabrication a été décrit précédem-

---

(1) KRAFFT. — Ber. Deuts. Chem. Gesells, 1876, 12, 1668.

(2) GUÉRIN. — Bull. Soc. Chim. 1903 (3), 29, 1117.

(3) ELDSOON. — The Analyst, 1913, 38, 8.

ment en détail au sujet de la préparation de l'acide décylrique. Nous avons vu qu'au cours de la distillation fractionnée des éthers méthyliques de l'huile de coco, le décylate de méthyle était recueilli entre 100 et 128° sous 14 mm. de pression, en continuant l'opération, entre 128° et 153°, il passe du laurate de méthyle, qui est de nouveau fractionné et, seule, la portion distillant à 148° sous 18 mm. de pression est retenue. Cette partie constitue 45 % des éthers méthyliques de l'huile de coco. Le laurate de méthyle obtenu est versé dans une solution alcoolique de potasse ; le mélange est chauffé au bain-marie, puis évaporé à sec.

Le laurate de potassium formé est décomposé par de l'acide chlorhydrique en excès ; de l'éther est ajouté pour maintenir l'acide en dissolution ; la liqueur étherée est lavée à l'eau distillée, puis agitée avec du sulfate de soude anhydre et finalement soumise à la distillation. L'acide duodécylrique qui forme le résidu est dissous dans de l'éther de pétrole bouillant, au sein duquel il cristallise après refroidissement. Le rendement final est de 20 % par rapport à l'huile de coco employée.

Les différents chiffres établis par Krafft, Guérin, Eldson et par Massol et Faucon (1) pour les constantes physiques de l'acide pur sont les suivants :

|                                          |                                     |
|------------------------------------------|-------------------------------------|
| Point de fusion                          | 43°6-43°62                          |
| Point d'ébullition                       | 225° sous 100 mm., 148° sous 18 mm. |
| Densité d $\frac{50^{\circ}}{4^{\circ}}$ | 0,8690                              |

Sur l'acide qui a servi à préparer les duodécylates de bismuth, nous avons déterminé ces différentes constantes en suivant la méthode déjà employée pour l'acide décylrique. Voici les résultats obtenus :

---

(1) MASSOL et FAUCON. — C. R., Ac. Sc., 1911, 153-268.

|                                          |                                  |
|------------------------------------------|----------------------------------|
| Point de fusion                          | 44°                              |
| Point d'ébullition                       | 150° sous 18 mm.                 |
| Densité d $\frac{50^{\circ}}{4^{\circ}}$ | $\frac{2,5037}{2,8745} = 0,8710$ |

Il résulte de la comparaison de ces chiffres que le produit commercial était de l'acide duodécylique sensiblement pur.

ACTION DE L'ACIDE DUODÉCYLIQUE SUR L'OXYDE JAUNE DE BISMUTH. — L'acide duodécylique est sans action sur l'oxyde jaune de bismuth à la température du bain-marie bouillant ; après addition d'une petite quantité d'eau la réaction est aussitôt amorcée, et on note le changement de couleur de l'oxyde jaune. Bien qu'en opérant en présence d'un excès d'oxyde, nous remarquons que la réaction n'est pas complète si à la fin de l'opération on n'élimine pas l'eau en suspension et si on ne continue pas l'action de la chaleur en présence d'une petite quantité de benzine. En effet, avant ce dernier traitement, le produit soluble dans la benzine ne contient que 25 à 26 % d'oxyde de bismuth au lieu de la teneur théorique de 28,82 % pour le sel neutre.

Un essai semblable a été effectué sans excès d'oxyde, l'eau a été éliminée et le chauffage continué pendant 6 jours en milieu benzénique. Il reste toujours 2 à 3 % d'un produit insoluble qui contient 59 % d'oxyde jaune et la teneur du sel soluble ne dépasse pas 27 %.

Pour obtenir le sel neutre, il semble donc nécessaire d'opérer en présence d'un excès d'oxyde de bismuth comme nous l'avons déjà remarqué au cours de la préparation du décylate neutre.

### **Duodécylate neutre de bismuth ( $C^{11}H^{23}Co^3$ ) Bi.**

**PRÉPARATION :** Pour obtenir le sel neutre à l'état de pureté, la méthode qui a servi à préparer le décylate est employée de nouveau ; nous en indiquerons seulement le principe, les détails ayant déjà été décrits précédemment.

On emploie les quantités de corps calculées d'après leur poids moléculaire, mais toujours avec un excès de 10 % d'oxyde jaune, soit pour 12 grammes d'acide duodécylique, 5 gr., 10 d'oxyde de bismuth. L'opération est commencée dans un ballon en présence d'une petite quantité d'eau, puis après élimination de celle-ci par un traitement approprié à la benzine, le chauffage est continué pendant 48 heures, temps nécessaire pour la formation complète du sel neutre. Le contenu du ballon est traité comme précédemment par 100 centimètres cubes de benzine et après un repos d'une demi-heure dans un bain-marie réglé à 50°, on décante la liqueur claire surnageante, le résidu est jeté sur un filtre et lavé complètement à la benzine chaude. On obtient ainsi deux composés l'un en solution qui est le sel neutre, l'autre insoluble qui est un composé basique. Les liqueurs benzéniques distillées laissent 13 gr. 68 de duodécylate neutre, soit un rendement de 80 %, qui est desséché complètement, dans le vide, en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif desséché à 400°.

**ANALYSE :** La composition du sel neutre a été déterminée comme précédemment en soumettant à l'analyse plusieurs échantillons obtenus en suivant le mode de préparation ci-dessus décrit.

**DOSAGE DU BISMUTH :** On opère, toujours, par calcination du sel dans un creuset de porcelaine, le résidu d'oxyde jaune est ensuite pesé à poids constant, le tableau suivant permet de se rendre compte des résultats trouvés.

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calc. le pour<br>(C <sup>11</sup> H <sup>23</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,2173        | 0,0623                                | 28,67                                        |                                                                                                                    |
| 0,2498        | 0,0718                                | 28,74                                        | 28,82                                                                                                              |
| 0,2108        | 0,0604                                | 28,65                                        |                                                                                                                    |
| 0,4410        | 0,1257                                | 28,50                                        |                                                                                                                    |

DOSAGE DE L'ACIDE DUODÉCYLIQUE : Pour évaluer la teneur en acide du sel neutre, nous avons employé la méthode pondérale déjà citée pour l'analyse des décylates.

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 0/0 | Acide calculé p.<br>C <sup>11</sup> H <sup>23</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,5223        | 0,3891-0,3889 | 74,45               |                                                                                       |
| 0,5288        | 0,3948-0,3945 | 74,60               |                                                                                       |
| 0,5220        | 0,3885-0,3885 | 74,42               | 74,53                                                                                 |
| 0,5110        | 0,3792-0,3791 | 74,18               |                                                                                       |

Les résultats obtenus par l'analyse permettent de constater que les corps préparés répondent à la formule du duodécylate neutre de bismuth (C<sup>11</sup>H<sup>23</sup>Co<sup>2</sup>)<sup>3</sup>Bi.

PROPRIÉTÉS : Le sel répondant à la formule ci-dessus se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe ; son point de fusion déterminé par la méthode déjà employée correspond à 75°.

SOLUBILITÉ : Le duodécylate neutre est insoluble dans les alcools éthylique et méthylique, l'éther anhydre le dissout incomplètement ; il est très légèrement soluble dans l'acétone, l'éther acétique, l'éther de pétrole et l'huile d'olive ; le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone le dissolvent en plus grande quantité.

La solubilité a été déterminée quantitativement dans plusieurs dissolvants organiques ; la méthode employée est la

même que celle utilisée précédemment. Le tableau suivant indique les résultats obtenus.

| Dissolvant employé | Quantité de corps dans 100 cm <sup>3</sup> de solution à 15° | Quantité de O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> dans 100 gr. de produit soluble | Quantité théorique de O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> dans le duodécylate neutre |
|--------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Ether              | 2,13                                                         | 3,43                                                                       | 28,82                                                                           |
| Benzine            | 1,70                                                         | 28,57                                                                      |                                                                                 |
| Chloroforme        | 1,63 et 1,55                                                 | 28,80 et 28,40                                                             |                                                                                 |
| Tétrachlorure      | 1,73                                                         | 26,92                                                                      |                                                                                 |
| Sulfure de carbone | 3,31                                                         | 28,04                                                                      |                                                                                 |

En examinant ces chiffres, il est facile de constater que l'éther anhydre dissocie le sel neutre, tandis que les autres dissolvants employés le solubilisent sans dissociation.

L'HUILE D'OLIVE dissout également le duodécylate neutre en petite quantité ; la solubilité a été étudiée quantitativement ; deux dosages effectués selon la méthode déjà décrite pour le décylate donnent les résultats suivants :

| Oxyde jaune trouvé dans 100 cm <sup>3</sup> d'huile | Duodécylate neutre de bismuth dans 100 cm <sup>3</sup> d'huile à 15° |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1) 0,0332                                           | 0,0950                                                               |
| 2) 0,0350                                           | 0,1011                                                               |

En résumé, ces différents résultats permettent de constater que le duodécylate est un peu plus soluble que le décylate neutre déjà préparé.

ACTION DE L'EAU : Mis en contact pendant 8 jours avec de l'eau distillée, le duodécylate neutre n'est pas dissocié et il reste complètement insoluble.

L'expérience suivante montre également que l'eau est sans action sur le sel neutre en solution benzénique ; 10 centimè-

tres cubes de benzine contenant 0 gr. 1585 de duodécylate, et, additionnés de 5 centimètres cubes d'eau distillée, sont agités à plusieurs reprises ; après 8 jours, le mélange est resté parfaitement clair ; l'eau a été décantée, le dissolvant évaporé dans un creuset de porcelaine taré laisse la totalité du sel dissous. Ce dernier, après calcination, abandonne un résidu d'oxyde jaune dont le poids est de 0 gr. 0455, ce qui représente une teneur de 28,70 % pour le sel en solution, et par suite égale à celle du produit initial ; nous pouvons en conclure que le duodécylate neutre en solution benzénique n'est pas dissocié par l'eau.

**ACTION DE LA CHALEUR :** L'action de la chaleur est étudiée à 100° dans une étuve, puis dans un petit four électrique à résistance de nichrome réglé à 250°, température à laquelle le sel se décompose nettement.

Le tableau suivant représente la perte de poids à 100° :

|                  |         |
|------------------|---------|
| Prise d'essai    | 0,5505  |
| Après 24 heures  | 0,5160  |
| — 3 jours —      | 0,4260  |
| — 15 —           | 0,2985  |
| — 25 —           | 0,2723  |
| — 30 —           | 0,2720  |
| Perte de poids = | 50,59 % |

L'examen de ces chiffres permet de constater que le duodécylate neutre libère progressivement de l'acide pour ne plus varier sensiblement de poids après 30 jours. A ce moment, le corps calciné laisse un résidu d'oxyde jaune pesant 0 gr. 1585, ce qui correspond à 58,27 % d'oxyde de bismuth ; la composition du sel obtenu après ce séjour à l'étuve à 100°, est donc assez voisine de celle du duodécylate de bismuthyle qui contient 54,84 % d'oxyde jaune.

A 250°, le sel neutre est presque entièrement décomposé :

|                |         |
|----------------|---------|
| Prise d'essai  | 0,4628  |
| Après 2 heures | 0,4513  |
| — 6 —          | 0,3388  |
| — 12 —         | 0,2765  |
| — 24 —         | 0,1588  |
| — 43 —         | 0,1578  |
| Perte de poids | 65,90 % |

Le résidu pèse 0 gr. 1578 et après calcination 0 gr. 1315, ce qui permet de conclure qu'à 250° le duodécylate neutre de bismuth est fortement décomposé, sans cependant perdre la totalité de son acide.

### Duodécylate basique $C^{14} H^{23} Co^2 BiO$ .

Nous avons constaté la formation d'un produit insoluble dans la benzine au cours de la préparation du sel neutre au moyen de l'acide duodécylique et de l'oxyde de bismuth ; après dessiccation complète il a été soumis à l'analyse qui a donné les résultats ci-dessous.

DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH : En opérant par calcination, suivant la méthode déjà décrite, on obtient la composition centésimale suivante :

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé p. 100 | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calculé pour<br>$C^{14} H^{23} Co^2 Bi O$ |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 0,3105        | 0,1956                                | 62,96                                        | —                                                                        |
| 0,2314        | 0,1436                                | 62,06                                        | 54,84                                                                    |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE : Par décomposition à l'aide d'acide chlorhydrique dilué et par épuisement à l'éther, suivant la technique précédemment adoptée :

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 0,0 | Acide calculé p.<br>C <sup>12</sup> H <sup>23</sup> Co <sup>3</sup> Bi O |
|---------------|---------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 0,5520        | 0,2209-0,2207 | 39,80               |                                                                          |
| 0,4515        | 0,1810-0,1809 | 40,06               | 47,28                                                                    |

Les chiffres trouvés montrent que le sel insoluble dans la benzine provenant de l'action directe de l'acide sur l'oxyde jaune, contient un excès de bismuth par rapport au sel de bismuthyle. Ce procédé ne permet donc pas d'isoler le duodécylate basique à l'état de pureté ; mais ce composé peut être obtenu par la méthode de double décomposition adoptée pour la préparation du décylate de bismuthyle.

**PRÉPARATION :** La méthode consiste à faire agir une solution glycinée d'azotate neutre de bismuth, sur le duodécylate de sodium dissous à chaud dans un mélange d'eau et de glycérine.

Les deux liqueurs suivantes sont utilisées ; la première est préparée dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-marie.

*Solution 1 :*

|                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| Acide duodécylique | 12 gr.             |
| Lessive de sodium  | 6 cm <sup>3</sup>  |
| Glycérine          | 20 cm <sup>3</sup> |
| Eau distillée      | 30 cm <sup>3</sup> |

Après un chauffage d'une demi-heure, on obtient une dissolution complète du sel de sodium, la capsule est retirée du bain-marie et on verse en agitant la solution suivante d'azotate neutre de bismuth obtenue à froid.

*Solution 2 :*

|                                   |                    |
|-----------------------------------|--------------------|
| Azotate neutre de bismuth hydraté | 9 gr. 70           |
| Glycérine                         | 10 cm <sup>3</sup> |
| Eau                               | 10 cm <sup>3</sup> |

Il se forme un précipité blanc qui se rassemble à la partie supérieure de la liqueur ; les eaux-mères sont décantées ; le précipité est lavé par trituration au mortier avec de l'eau distillée tiède jusqu'à élimination complète de l'azotate de sodium ; puis il est essoré sur filtre Buchner et desséché complètement dans le vide.

Par un traitement approprié à la benzine et déjà décrit pour le décylate, on enlève l'acide duodécylique et le duodécylate neutre qui souillent le produit.

Le résidu est totalement privé de dissolvant par un séjour dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif desséché à 400°. Sa constitution est ensuite établie par les méthodes d'analyse déjà employées. Le rendement en duodécylate de bismuthyle a varié entre 5 et 6 %, suivant les différentes préparations.

#### ANALYSE.

La composition centésimale en oxyde de bismuth et en acide duodécylique a été déterminée sur plusieurs échantillons.

DOSAGE DU BISMUTH : Le sel est calciné dans un creuset de porcelaine comme précédemment et la teneur en bismuth est exprimée en oxyde jaune de formule  $O^3Bi^2$ .

| Prise d'essai | $O^3Bi^2$ trouvé | $O^3Bi^2$ trouvé p. 100 | $O^3Bi^2$ calculé pour<br>$C^{24} H^{23} Co^2 Bi O$ |
|---------------|------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------|
| 0,1844        | 0,0999           | 54,17                   |                                                     |
| 0,2009        | 0,1090           | 54,27                   |                                                     |
| 0,2210        | 0,1205           | 54,52                   | 54,84                                               |
| 0,2125        | 0,1158           | 54,48                   |                                                     |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE DUODÉCYLIQUE : La méthode employée qui consiste en une décomposition du sel par l'acide chlorhydrique dilué, suivie d'un épuisement à l'éther a été décrite en détail pour l'analyse du décylate neutre.

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 100 | Acide calculé p.<br>$C^{11}H^{23}Co^2BiO$ |
|---------------|---------------|---------------------|-------------------------------------------|
| 0,5210        | 0,2495-0,2493 | 47,85               |                                           |
| 0,5239        | 0,2505-0,2500 | 47,71               |                                           |
| 0,4310        | 0,2050-0,2047 | 47,49               | 47,28                                     |
| 0,5110        | 0,2420-0,2410 | 47,16               |                                           |

Les produits analysés, comme le montre l'examen des chiffres ci-dessus, répondent sensiblement à la formule du dodécylate basique de formule  $C^{11}H^{23}Co^2BiO$ . Comme dans le cas du décylate de bismuthyle nous avons dosé l'acide azotique par la méthode de colorimétrie et nous en avons trouvé 0 gr. 180 %.

**PROPRIÉTÉS :** Le sel de bismuthyle ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe, qui n'est pas fusible, même à 200°.

L'eau distillée ne le dissout ni à froid ni à chaud et son contact prolongé ne semble pas le dissocier.

Les alcools méthylique et éthylique, l'éther anhydre, l'acétone, l'huile d'olive, la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone ne le dissolvent à aucune température.

L'ACTION DE LA CHALEUR a été étudiée à 100° dans une étuve et, dans un four électrique réglé à 250°, température à laquelle le sel est nettement décomposé.

| A 100°          |        | A 250°                               |         |
|-----------------|--------|--------------------------------------|---------|
| Après 24 heures | 0,2480 | Prise d'essai                        | 0,3487  |
| Prise d'essai   | 0,2535 | Après 12 heures                      | 0,2297  |
| — 8 jours       | 0,2345 | — 48 heures                          | 0,2122  |
| — 10 —          | 0,2322 | — 60 —                               | 0,2117  |
| — 20 —          | 0,2315 | Perte de poids :                     | 39,28 % |
| Perte de poids  | 8,67 % | Poids du résidu après<br>calcination | 0,2025  |

Ces deux essais montrent que si le duodécylate basique ne libère qu'une petite quantité de son acide à  $100^{\circ}$ , il est par contre, fortement décomposé à  $250^{\circ}$ , sans cependant fournir de l'oxyde jaune.

En résumé, les duodécylates neutre et basique peuvent s'obtenir à l'état de pureté par les méthodes déjà adoptées pour la préparation des décylates : le procédé par action directe de l'acide sur l'oxyde de bismuth fournissant le sel neutre, la méthode par double décomposition conduisant au sel basique dit de bismuthyle.

Le duodécylate neutre est peu soluble dans les différents dissolvants organiques ; le sel basique est totalement insoluble.

L'eau ne dissocie pas ces deux composés, mais ils sont dissociés par l'action de la chaleur, même à  $100^{\circ}$  sans conduire sous cette influence à des composés définis ; à  $250^{\circ}$ , ils ne libèrent pas la totalité de leur acide, mais sont fortement décomposés.

---

### CHAPITRE III

---

## Tétradécylates de bismuth

---

Les différentes recherches effectuées dans la littérature chimique nous ont permis de constater que les tétradécylates de bismuth n'étaient pas encore connus. Avant d'en aborder l'étude, nous indiquerons les différents modes d'extraction de l'acide tétradécylique, tout en rappelant les constantes physiques déjà données par les auteurs et indiquant celles que nous avons obtenues pour l'acide pur commercial qui a été utilisé dans ces essais.

Plus connu sous le nom d'acide myristique, l'acide tétradécylique  $C^{14}H^{28}O^2$  a été découvert par Playfair (1) qui l'a retiré de la myristine du beurre de muscade ; celle-ci est décomposée par une lessive de potasse concentrée, le savon est lavé avec une solution bouillante de sel marin et l'acide gras est mis en liberté par addition d'acide chlorhydrique dilué. Après plusieurs lavages à l'eau distillée on le fait cristalliser dans l'alcool.

Heintz (2), quelques années plus tard, l'extrait du blanc de balaine.

---

(1) PLAYFAIR. — Ann. der. Chem. und Pharm., 1841, 37, 153.

(2) HEINTZ. — Journ. fur prakt. Chem., 1848, 66, 1.

Aujourd'hui on l'obtient par fractionnement des éthers méthyliques formés par alcoolyse de l'huile de coco, d'après le procédé Eldson (1) déjà cité au sujet de l'étude de l'acide duodécylique.

Après avoir recueilli le laurate de méthyle entre 138 et 153° sous 14 mm. de pression, on continue la distillation fractionnée et recueille le myristate de méthyle entre 153° et 182°, cette partie est de nouveau fractionnée et on retient seulement ce qui passe à 167, 168° sous 15 mm. de pression. Le myristate de méthyle est décomposé par la potasse, puis l'acide est libéré par de l'acide chlorhydrique dilué. On l'obtient finalement à l'état de pureté à la suite de plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Les différentes constantes établies par Playfair, Heintz, Eldson, puis dernièrement par Twitchell (2) et Danzère (3) pour l'acide sont les suivantes :

Point de fusion : 53°8-53°76

Point d'ébullition  $\left\{ \begin{array}{l} 250^{\circ}5 \text{ sous } 100 \text{ mm. de pression.} \\ 196^{\circ}5 \text{ sous } 15 \text{ mm. de pression} \end{array} \right.$

Densité d  $\frac{76^{\circ}}{40} = 0,8528$

Si nous comparons ces constantes avec celles trouvées au laboratoire pour l'acide tétradécylique fourni par le commerce, il résulte que nous sommes en présence d'un produit à l'état sensiblement pur.

Point de fusion : 54°.

Point d'ébullition  $\left\{ \begin{array}{l} 253^{\circ} \text{ sous } 100 \text{ mm. de pression.} \\ 198^{\circ} \text{ sous } 15 \text{ mm. de pression.} \end{array} \right.$

Densité d  $\frac{70^{\circ}}{40} = \frac{2,4425}{2,8745} = 0,8496.$

(1) ELDSO. — The Analyst, 1913, 38, 8.

(2) TWITCHELL. — Chem. Zentralblatt, 1918, 2, 839.

(3) DANZÈRE. — Ann. Physique (12), 1919, 9, 39.

**ACTION DE L'ACIDE TÉTRADÉCYLIQUE SUR L'OXYDE JAUNE DE BISMUTH.** — Si on fait agir l'acide tétradécylrique sur l'oxyde jaune de bismuth en suivant la méthode employée précédemment, on s'aperçoit que la réaction reste nulle à la température du bain-marie bouillant, tant que l'on n'ajoute pas une petite quantité d'eau.

Le tétradécylate ainsi formé est en partie dissocié et le produit soluble dans la benzine après élimination complète du dissolvant ne contient que 21 à 22 % d'oxyde de bismuth au lieu de la teneur théorique de 26,09 % pour le sel neutre.

Pour avoir une réaction complète il faut donc procéder comme il a déjà été fait dans la préparation des sels neutres étudiés : c'est-à-dire éliminer toute trace d'humidité par un traitement approprié à la benzine et continuer le chauffage en présence d'une petite quantité de ce dissolvant.

Un essai a été effectué sans excès d'oxyde, dans les mêmes conditions, le chauffage en milieu benzénique a été continué pendant plusieurs jours ; néanmoins il reste toujours 3 % d'un composé insoluble qui contient 56 % d'oxyde jaune et la teneur du sel soluble ne dépasse pas 24,80 %, il est donc nécessaire d'opérer avec un excès d'oxyde de bismuth.

Ces essais préliminaires laissent entrevoir la possibilité d'isoler deux sels : le tétradécylate neutre soluble dans la benzine, et un composé basique insoluble.

### **Tétradécylate neutre de bismuth ( $C^{13} H^{27} Co^3$ )<sup>3</sup> Bi.**

**PRÉPARATION :** La méthode suivie est identique à celle utilisée dans la préparation des différents sels neutres déjà étudiés.

On emploie les quantités de corps calculées d'après leur poids moléculaire, mais toujours avec un excès de 10 % d'oxyde jaune soit pour 13 gr. 68 d'acide tétradécylrique, 5 gr. 10 d'oxyde de bismuth.

Le chauffage est commencé en présence de 15 cm<sup>3</sup> d'eau pendant 12 heures ; celle-ci est éliminée par un traitement à la benzine et l'action de la chaleur est continuée pendant 56 heures.

A ce moment la formation du sel neutre est complète, 100 cm<sup>3</sup> de benzine sont ajoutés dans le ballon, après une demi-heure de repos au bain-marie à 50°, la liqueur claire sur-nageante est décantée, le résidu, versé sur un filtre dans un entonnoir couvert, est lavé à la benzine chaude jusqu'à ce que celle-ci n'entraîne plus de sel soluble.

On sépare ainsi deux composés bismuthiques, l'un soluble dans la benzine qui est le tétradécylate neutre, et l'autre insoluble qui est un sel basique.

Nous avons obtenu 14 gr. de sel neutre, soit un rendement de 75,08 % ; celui-ci après dessiccation complète dans le vide est analysé.

ANALYSE : La composition du tétradécylate neutre a été déterminée sur plusieurs échantillons provenant de préparations semblables à celle, ci-dessus décrite.

DOSAGE DU BISMUTH. — La méthode déjà indiquée en détail, consiste en une calcination du sel, le résidu jaune est pesé à poids constant, le tableau suivant traduit les résultats trouvés.

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé p. 0,0 | O <sup>3</sup> B <sup>2</sup> calculé pour<br>(C <sup>13</sup> H <sup>27</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,2535        | 0,0658                                | 25,96                                        |                                                                                                                  |
| 0,1969        | 0,0510                                | 25,90                                        | 26,09                                                                                                            |
| 0,2153        | 0,0555                                | 25,76                                        |                                                                                                                  |
| 0,2270        | 0,0590                                | 25,98                                        |                                                                                                                  |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE TÉTRADÉCYLIQUE. — La teneur centésimale du sel en acide organique a été déterminée par le procédé habituel.

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 0/0 | Acide calculé p.<br>(C <sup>13</sup> H <sup>27</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,5312        | 0,4093-0,4091 | 77,01               |                                                                                        |
| 0,5120        | 0,3957-0,3951 | 77,16               |                                                                                        |
| 0,4043        | 0,3115-0,3112 | 76,97               | 76,94                                                                                  |
| 0,5262        | 0,4028-0,4025 | 76,49               |                                                                                        |

L'examen de ces deux tableaux permet de constater que les corps préparés répondent à la formule du tétradécylate neutre de bismuth (C<sup>13</sup>H<sup>27</sup>Co<sup>2</sup>)<sup>3</sup> Bi.

PROPRIÉTÉS : Le sel ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe, le point de fusion, déterminé par la méthode décrite à l'essai de l'acide décylque, correspond à 73°.

SOLUBILITÉ. — Le tétradécylate neutre de bismuth est insoluble dans les alcools éthylique et méthylique, l'éther anhydre le dissout incomplètement, il est peu soluble dans l'acétone, l'éther acétique, l'éther de pétrole et l'huile d'olive ; le chloroforme, la benzine, le tétrachlorure et le sulfure de carbone le dissolvent en plus grande quantité.

La solubilité a été déterminée quantitativement pour un certain nombre de dissolvants organiques, les méthodes employées sont exposées en détail dans l'étude de la solubilité du premier sel. Les résultats sont exprimés dans le tableau ci-dessous.

| Dissolvant employé | Quantité de corps<br>dans 100 cm <sup>3</sup> de<br>solution à 15° | Quantité de O <sup>2</sup> Bi <sup>3</sup><br>dans 100 gr. de<br>corps soluble | Quantité de O <sup>2</sup> Bi <sup>3</sup><br>dans le tétradécylate neutre |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Ether              | 1,30                                                               | 6,92                                                                           | 26,09                                                                      |
| Benzine            | 1,32                                                               | 25,87                                                                          |                                                                            |
| Chloroforme        | 1,34 et 1,31                                                       | 25,62 et 25,72                                                                 |                                                                            |
| Tétrachlorure      | 1,38                                                               | 24,82                                                                          |                                                                            |
| Sulfure de carbone | 3,63                                                               | 25,80                                                                          |                                                                            |

L'examen de ces chiffres permet de constater que l'éther dissocie le sel neutre, en effet le composé soluble dans ce liquide contient quatre fois moins d'oxyde de bismuth que le tétradécylate neutre. Les autres dissolvants ne décomposent pas le sel.

La solubilité dans l'huile d'olive déterminée comme précédemment à la température de 15° a donné les résultats ci-dessous à la suite de deux analyses.

| Oxyde jaune trouvé dans 100 cm <sup>3</sup> d'huile |        | Tétradécylate neutre de bismuth dans<br>100 cm <sup>3</sup> d'huile |        |
|-----------------------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------------------|--------|
| 1)                                                  | 0,0210 |                                                                     | 0,0808 |
| 2)                                                  | 0,0240 |                                                                     | 0,0926 |

En résumé, ces expériences montrent que le tétradécylate neutre comme les sels déjà préparés, est assez peu soluble dans les différents dissolvants organiques.

ACTION DE L'EAU. — L'eau distillée ne dissout et ne dissocie pas le sel, même après plusieurs jours de contact.

Sur le tétradécylate neutre en solution benzénique, l'action de l'eau a été étudiée de la façon suivante : 10 centimètres cubes de benzine contenant en solution 0 gr. 1242 de sel neutre sont agités avec 5 centimètres cubes d'eau distillée, après huit jours le mélange est resté limpide. L'eau est séparée au moyen d'une ampoule à décantation, la solution benzénique versée dans un creuset taré est évaporée à l'air libre, puis dans le vide ; la totalité du sel dissous est retrouvée dans le résidu ; celui-ci après calcination laisse 0 gr. 0321 d'oxyde jaune, soit une teneur centésimale de 25,85 % correspondant à la teneur initiale du sel employé. Ayant retrouvé entièrement le tétradécylate contenu dans la benzine, et la teneur de celui-ci en bismuth n'ayant pas varié, on peut conclure que le sel neutre n'est pas dissocié par l'eau.

ACTION DE LA CHALEUR. — L'action de la chaleur a été étudiée à 100° dans une étuve, à 250° dans un four électrique à résistance de nichrome, température à laquelle le sel se décompose nettement.

Le tableau suivant représente la perte de poids à 100°.

|                 |        |
|-----------------|--------|
| Prise d'essai   | 0,4668 |
| Après 24 heures | 0,4663 |
| — 3 jours       | 0,4658 |
| — 8 —           | 0,4593 |
| — 15 —          | 0,4532 |
| — 25 —          | 0,4458 |
| — 30 —          | 0,4448 |
| Perte de poids  | 4,71 % |

L'examen de ces chiffres montre que le tétradécylate neutre résiste beaucoup plus à l'action de la chaleur que les sels déjà étudiés, après 30 jours il a perdu 4.71 % de son poids, sa teneur en oxyde de bismuth est à ce moment de 27,27 %.

A 250° à la pression atmosphérique la décomposition est plus élevée comme le montre l'exposé suivant :

|                |         |
|----------------|---------|
| Poids initial  | 0,9573  |
| Après 2 heures | 0,8576  |
| — 6 —          | 0,7768  |
| — 12 —         | 0,6160  |
| — 24 —         | 0,4668  |
| — 48 —         | 0,4658  |
| Perte de poids | 51,23 % |

On remarque que l'acide est progressivement libéré, après 48 heures la perte de poids correspond à 51,23 %, le résidu est noir, celui-ci étant calciné on trouve 0 gr. 2489 d'oxyde jaune, soit une teneur centésimale de 53,43 %. Le tétradécylate

de bismuthyle contenant 51,44 % d'oxyde, ces deux sels ont donc une composition assez voisine.

### Tétradécylate basique $C^{43}H^{87}Co^2BiO$ .

Au cours de la préparation du sel neutre au moyen de l'acide tétradécylique et de l'oxyde de bismuth, il se forme un composé insoluble dans la benzine, qui a été privé de dissolvant dans le vide et pesé jusqu'à poids constant.

Son analyse a donné les résultats ci-après :

Dosage de l'oxyde de bismuth : par calcination du corps dans un creuset :

| Prise d'essai | $O^3Bi^3$ trouvé | $O^3Bi^3$ trouvé p. 0/0 | $O^3Bi^3$ calculé p. $C^{43}H^{87}Co^2BiO$ |
|---------------|------------------|-------------------------|--------------------------------------------|
| 0,2480        | 0,1452           | 58,54                   |                                            |
| 0,2212        | 0,1293           | 58,45                   | 51,44                                      |

Dosage pondéral de l'acide :

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 0/0 | Acide calculé p. $C^{43}H^{87}Co^2BiO$ |
|---------------|---------------|---------------------|----------------------------------------|
| 0,5056        | 0,2205-0,2201 | 43,49               |                                        |
| 0,5202        | 0,2264-0,2256 | 43,36               | 50,55                                  |

Comme le montre l'analyse, le composé insoluble dans la benzine, provenant de l'action directe de l'acide tétradécylique sur l'oxyde jaune contient un excès de bismuth par rapport au sel de bismuthyle, mais celui-ci peut être obtenu par la méthode de double décomposition qui a déjà servi à préparer les sels basiques précédemment étudiés.

**PRÉPARATION :** On fait agir une solution glycinée d'azotate neutre de bismuth, sur le tétradécylate de sodium également dissous dans un mélange d'eau et de glycérine. On éli-

mine l'azotate de sodium par un lavage à l'eau distillée, puis le sel neutre et l'acide libre qui souillent le produit par un épuisement à la benzine chaude.

La formule de la liqueur sodique est la suivante :

*Solution 1.*

|                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| Acide tétradécylique | 13 gr. 68          |
| Lessive de sodium    | 6 cm <sup>3</sup>  |
| Glycérine            | 30 cm <sup>3</sup> |
| Eau distillée        | 30 cm <sup>3</sup> |

Après un chauffage de trente minutes au bain-marie bouillant, on obtient une dissolution complète du sel de sodium, on ajoute alors lentement et en agitant le mélange ci-dessous préparé à froid.

*Solution 2.*

|                                   |                    |
|-----------------------------------|--------------------|
| Azotate neutre de bismuth hydraté | 9 gr. 70           |
| Glycérine                         | 15 cm <sup>3</sup> |
| Eau distillée                     | 15 cm <sup>3</sup> |

Il se forme un précipité blanc, les eaux-mères sont décantées après refroidissement, puis le résidu est lavé par trituration dans un mortier, avec de l'eau distillée chaude, jusqu'à ce que les dernières eaux de lavages ne donnent plus la réaction des azotates avec le réactif au sulfate de diphénylamine. Le précipité est finalement essoré sur un filtre Buchner et desséché dans le vide jusqu'à ce que son poids reste constant.

Ce produit contient comme impuretés de l'acide tétradécylique et du sel neutre, un épuisement à la benzine chaude les élimine entièrement. Le résidu complètement privé de dissolvant est soumis à l'analyse, ce qui permet d'établir sa constitution.

Le rendement en tétradécylate de bismuthyle a varié de 13 à 15 %, suivant les préparations.

# ANALYSE :

La composition du sel de bismuthyle a été déterminée sur plusieurs échantillons.

DOSAGE DU BISMUTH : La teneur centésimale en oxyde de bismuth est déterminée par la méthode habituelle.

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> calculé p.<br>C <sup>13</sup> H <sup>27</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,2228        | 0,1138                                | 51,08                                        |                                                                                                   |
| 0,2280        | 0,1163                                | 51,00                                        | 51,44                                                                                             |
| 0,2110        | 0,1080                                | 51,18                                        |                                                                                                   |
| 0,1839        | 0,0942                                | 51,22                                        |                                                                                                   |

Dosage pondéral de l'acide tétradécylique :

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 0/0 | Acide calculé p.<br>C <sup>13</sup> H <sup>27</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 0,3115        | 0,1612-0,1605 | 51,52               |                                                                          |
| 0,5290        | 0,2718-0,2715 | 51,32               | 50,55                                                                    |
| 0,5120        | 0,2610-0,2606 | 50,87               |                                                                          |
| 0,5103        | 0,2590-0,2588 | 50,71               |                                                                          |

L'examen de ces deux tableaux permet de constater que le sel préparé par la méthode de double décomposition en milieu glyciné répond à la formule du tétradécylate de bismuthyle C<sup>13</sup>H<sup>27</sup>Co<sup>2</sup>BiO. Néanmoins un dosage colorimétrique au moyen du réactif sulfosalicylique, nous a montré que ce produit contenait 0 gr. 45 % d'acide azotique.

PROPRIÉTÉS : Le tétradécylate de bismuthyle se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe. Le contact

prolongé avec l'eau distillée ne semble pas le dissocier. Il est insoluble dans les alcools méthylique et éthylique, dans l'éther, l'acétone, l'huile d'olive, la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone.

L'ACTION DE LA CHALEUR a été étudiée à 100° dans une étuve et à 250° au four électrique ; les résultats suivants sont obtenus.

| A 100°                                                                    |        | A 250°                                                                    |         |
|---------------------------------------------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------------------------|---------|
| Prise d'essai                                                             | 0,2197 | Prise d'essai                                                             | 0,3760  |
| Après 24 heures                                                           | 0,2182 | Après 12 heures                                                           | 0,2775  |
| — 8 jours                                                                 | 0,2145 | — 48 —                                                                    | 0,2515  |
| — 10 —                                                                    | 0,2138 | — 60 —                                                                    | 0,2512  |
| — 20 —                                                                    | 0,2135 |                                                                           |         |
| Perte de poids                                                            | 2,82 % | Perte de poids                                                            | 32,21 % |
| O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> après calcination } 0,1220<br>soit 57,14 % |        | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> après calcination } 0,1930<br>soit 76,83 % |         |

L'étude de ces deux tableaux permet de se rendre compte que le tétradécylate de bismuthyle est à peine modifié à la température de 100° ; en effet il n'a perdu que 2,82 % de son poids, la teneur du produit est alors de 57,14 % en oxyde jaune de bismuth.

A 250° le sel basique est nettement dissocié ; il a diminué dans la proportion de 32,12 %, la teneur du résidu en oxyde est de 76,83 % et nous remarquons que la décomposition fournit un composé non défini plus basique que dans le cas du sel neutre, ce qui serait dû à la présence d'acide azotique dans le produit.

En résumé, la méthode directe par action de l'acide tétradécylique sur l'oxyde jaune de bismuth permet d'obtenir le sel neutre à l'état de pureté, tandis que la méthode par double décomposition fournit le tétradécylate basique. Le premier

est un peu soluble dans les dissolvants organiques, le tétradécylate basique est totalement insoluble ; l'un et l'autre ne sont pas dissociés par l'eau. Ces deux sels résistent mieux à l'action de la chaleur que les composés déjà préparés. Le tétradécylate neutre chauffé à  $250^{\circ}$  pendant 48 heures se transforme en un produit qui a sensiblement la même composition que le sel de bismuthyle ; ce dernier préparé par la méthode de double décomposition est cependant dissocié à  $250^{\circ}$  par l'action de la chaleur et la perte de poids est plus élevée par suite de la présence d'acide azotique.

---

## CHAPITRE IV

### Stéarates de bismuth

Avant de commencer l'étude de ces composés, nous indiquons le mode de préparation de l'acide stéarique, les constantes physiques données par les auteurs pour le produit pur et celles obtenues au laboratoire dans la vérification de l'acide destiné à la préparation des stéarates de bismuth. Ensuite nous rappellerons brièvement les travaux qui ont été publiés au sujet des produits renfermant de l'acide stéarique et du bismuth.

L'ACIDE STÉARIQUE de formule  $C^{18}H^{36}O^2$  se trouve à l'état de glycéride dans la plupart des graisses animales ou végétales ; il fut découvert en 1811 par Chevreul (1). Aujourd'hui on l'obtient en grande partie dans la fabrication des bougies ; le procédé consiste en une saponification du suif de bœuf par la chaux, à la température de  $170^{\circ}$  sous une pression de 8 atmosphères. Le produit résultant de cette opération est composé de trois acides : l'acide oléique est exprimé à l'aide d'une presse hydraulique à froid puis à chaud, il reste finalement de l'acide stéarique et de l'acide palmitique qu'il suffit de séparer par des cristallisations fractionnées à l'état de sels de baryum comme l'indique Heintz (2).

(1) CHEVREUL. — Annales de Chimie, 1813, 88, 225.

(2) HEINTZ. — Ann. der Chem. und Pharm., 1848, 62, 256.

L'acide employé au laboratoire a été trouvé dans le commerce, ses constantes étudiées par les méthodes déjà adoptées ont donné les résultats suivants, le même tableau indique les constantes trouvées par les auteurs pour l'acide pur.

|                                | Acide commercial                      | Acide pur  |
|--------------------------------|---------------------------------------|------------|
| Point de fusion                | 70°                                   | 69,3 (1)   |
| Point d'ébullition sous 15 mm. | 235°                                  | 232° (2)   |
| Densité                        | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> = 0,8372 | 0,8386 (3) |

La comparaison de ces chiffres permet de constater que le produit fourni par le commerce correspond à de l'acide stéarique pur.

Nous avons trouvé deux publications concernant des composés à base de bismuth et d'acide stéarique.

Yvon (4) en 1879 obtient un oléostéarate de bismuth par la méthode de double décomposition, mais il se contente de laver à l'eau et de dessécher le précipité formé en milieu glycérociné ; il isole ainsi un produit non défini qui est vraisemblablement un mélange de sel neutre et de sel basique.

En 1895, Edel (5) en suivant le même procédé prépare un stéarate de bismuth dont il ne donne pas la composition.

L'étude des stéarates de bismuth est donc encore à faire.

#### ACTION DE L'ACIDE STÉARIQUE SUR L'OXYDE JAUNE DE BISMUTH.

— Si on fait agir l'acide stéarique sur l'oxyde jaune de bismuth à la température de bain-marie bouillant, on s'aperçoit

(1) WISSER et KIPPING. — Journ. of Chem. Soc. London (1), 1913, 102, 537.

(2) FISCHER et HARRIES. — Deuts. Ber. Chem. Gesells (2), 1902, 35, 2162.

(3) DUNSTAN. — Journ. of Chem. Soc. London (1), 1915, 107, 668.

(4) YVON. — Journ. Pharm. (4), 1879, 29, 245.

(5) EDEL. — Jahresbericht der Pharm., 1895, 60, 284.

que la réaction reste nulle, tant que l'on n'ajoute pas une petite quantité d'eau. Le stéarate obtenu ainsi, après plusieurs heures de chauffage est partiellement dissocié et le produit soluble dans la benzine ne contient que 18 % d'oxyde de bismuth au lieu de la teneur théorique de 21,95 % pour le sel neutre. Il est donc nécessaire de poursuivre l'opération en l'absence d'eau, celle-ci étant éliminée par un traitement à la benzine déjà décrit, le chauffage est continué en présence de quelques centimètres cubes de ce dissolvant, jusqu'à formation complète du sel neutre.

D'autre part, il est nécessaire d'opérer en présence d'un excès d'oxyde de bismuth, car à la suite d'un essai effectué avec les quantités théoriques de corps, bien que l'action de la chaleur eut été poursuivie plusieurs jours en présence de benzine, il restait toujours une petite quantité de produit insoluble contenant 49,50 % d'oxyde jaune et la teneur du composé soluble ne dépassait pas 20,30 %. Il semble donc possible de séparer deux stéarates; l'un qui est le sel neutre soluble dans la benzine, l'autre insoluble qui est le stéarate de bismuthyle. Ces deux produits ont été obtenus par les méthodes ci-dessous décrites.

### **Stéarate neutre de bismuth ( $C^{17}H^{33}Bo^3$ )<sup>3</sup> Bi**

**PRÉPARATION :** La méthode suivie a été exposée en détail pour la préparation du décylate neutre. On opère en présence d'un excès d'oxyde ; les quantités de corps employées sont les suivantes :

Acide stéarique 17 gr. 04, oxyde jaune 5 gr. 10. Le chauffage est poursuivi 24 heures en milieu aqueux, puis 60 heures en milieu benzénique. A ce moment la réaction est complète et un épuisement à la benzine permet d'isoler le stéarate neutre, tandis que le sel basique est lavé entièrement sur un filtre. Les deux composés sont privés de dissolvant dans le vide

et pesés jusqu'à poids constant. Nous avons isolé 15 gr. 18 de stéarate neutre, soit un rendement de 69,09 %.

ANALYSE : La teneur centésimale en oxyde et en acide du stéarate neutre de bismuth est déterminée sur plusieurs composés obtenus par le même procédé.

DOSAGE DU BISMUTH : Le sel après calcination laisse un résidu d'oxyde jaune qui est pesé jusqu'à poids constant, les résultats sont exprimés dans le tableau suivant :

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé p. 100 | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calculé p.<br>(C <sup>17</sup> H <sup>35</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,2962        | 0,0648                                | 21,87                                        |                                                                                                                 |
| 0,3622        | 0,0779                                | 21,50                                        | 21,95                                                                                                           |
| 0,3718        | 0,0812                                | 21,59                                        |                                                                                                                 |
| 0,3267        | 0,0713                                | 21,68                                        |                                                                                                                 |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE STÉARIQUE : La méthode a été détaillée pour le dosage de l'acide décylrique, elle est basée sur la dissociation du sel par de l'acide chlorhydrique dilué, un épuisement à l'éther entraîne l'acide organique qui est ensuite pesé après évaporation du dissolvant.

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 100 | Acide calculé p.<br>(C <sup>17</sup> H <sup>35</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,4615        | 0,3732-0,3728 | 80,78               |                                                                                        |
| 0,4780        | 0,3858-0,3856 | 80,66               | 80,60                                                                                  |
| 0,4210        | 0,3390-0,3382 | 80,33               |                                                                                        |
| 0,3547        | 0,2857-0,2851 | 80,38               |                                                                                        |

L'examen de ces deux tableaux permet de constater que le corps préparé répond à la formule du stéarate neutre (C<sup>17</sup>H<sup>35</sup>Co<sup>2</sup>)<sup>3</sup>Bi.

**PROPRIÉTÉS :** Le sel ainsi obtenu à l'état de pureté se présente sous la forme d'une poudre blanche, amorphe, fusible à 85°.

**SOLUBILITÉ :** Le stéarate neutre est insoluble dans les alcools éthylique et méthylique, l'éther anhydre le dissout en partie, il est très peu soluble dans l'acétone, l'éther de pétrole et l'huile d'olive ; le chloroforme, la benzine, le tétrachlorure et le sulfure de carbone le dissolvent en faible proportion.

La solubilité a été déterminée quantitativement en suivant les méthodes indiquées pour le décylate, l'exposé ci-dessous permet de se rendre compte des résultats trouvés.

| Dissolvant employé | Quantité de corps dans 100 cm <sup>3</sup> de solution à 15° | Quantité de O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> dans 100 gr. de corps soluble | Quantité de O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> dans le stéarate neutre |
|--------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Ether              | 0,94                                                         | 9,57                                                                     |                                                                    |
| Benzine            | 1,12                                                         | 21,79                                                                    | 21,95                                                              |
| Chloroforme        | 1,10-1,16-1,05                                               | 21,37 et 21,96-21,71                                                     |                                                                    |
| Tétrachlorure      | 1,69                                                         | 21,65                                                                    |                                                                    |
| Sulfure de carbone | 0,91                                                         | 21,70                                                                    |                                                                    |

L'examen de ces chiffres permet de constater que le stéarate neutre est dissocié par l'éther anhydre.

Deux dosages effectués en suivant la technique adoptée ont servi à déterminer la solubilité du sel neutre dans l'huile d'olive à 15°.

|    | Oxyde jaune trouvé dans 100 cm <sup>3</sup> d'huile | Stéarate neutre dans 100 cm <sup>3</sup> d'huile |
|----|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1) | 0,0260                                              | 0,1184                                           |
| 2) | 0,0272                                              | 0,1239                                           |

Il résulte de ces différents dosages que le stéarate neutre de bismuth est peu soluble à la température de 15°.

**ACTION DE L'EAU :** L'eau distillée, même après un contact prolongé ne dissout ni ne décompose le sel neutre.

En solution benzénique ce composé n'est également pas dissocié ainsi que le prouve l'essai suivant : 0 gr. 1013 de produit en dissolution dans 10 centimètres cubes de benzine sont additionnés de 5 centimètres cubes d'eau distillée, on laisse en contact pendant une semaine en agitant chaque jour. Le mélange reste limpide, l'eau est alors retirée au moyen d'une ampoule à décantation et la solution benzénique évaporée laisse un résidu de stéarate de bismuth correspondant à la prise d'essai. Après calcination, il a été trouvé 0 gr. 0221 d'oxyde jaune, soit une teneur de 21.81 % égale à celle du stéarate neutre.

La totalité du sel ayant été retrouvée, son pourcentage en bismuth n'ayant pas varié, nous pouvons conclure que le stéarate neutre en solution benzénique n'est pas dissocié par l'eau.

**ACTION DE LA CHALEUR :** Le sel est placé soit dans une étuve à 100°, soit dans un four à résistance de nichrome réglé à 250° à la pression atmosphérique, le sel se décomposant nettement à cette température.

A 100° :

|                 |        |
|-----------------|--------|
| Prise d'essai   | 0,5058 |
| Après 24 heures | 0,4978 |
| — 3 jours       | 0,4972 |
| — 8 —           | 0,4970 |
| — 15 —          | 0,4967 |
| — 30 —          | 0,4925 |
| — 35 —          | 0,4915 |
| Perte de poids  | 2,37 % |

Après calcination on trouve 0 gr. 1102 d'oxyde jaune, soit une teneur de 22,42 % dans le produit ainsi traité. L'examen

de ce tableau montre que le stéarate neutre résiste assez bien à l'action de la chaleur à 100°, ce qui nous permet de remarquer que la dissociation par la chaleur est moins forte si le poids moléculaire des sels est plus élevé.

A 250° à la pression atmosphérique :

|                |         |
|----------------|---------|
| Prise d'essai  | 0,4440  |
| Après 2 heures | 0,4363  |
| — 6 —          | 0,3760  |
| — 12 —         | 0,2107  |
| — 24 —         | 0,1970  |
| — 48 —         | 0,1955  |
| Perte de poids | 55,96 % |

Après calcination, il reste 0 gr. 0962 d'oxyde jaune, ce qui donne une teneur de 49,23 % dans le produit chauffé 48 heures à 250°.

Le sel de bismuthyle contenant 45,72 % d'oxyde de bismuth. Ces deux corps auraient une constitution assez voisine.

### Stéarate basique $C^{17}H^{35}Co-BiO$

Le sel basique insoluble dans la benzine qui provient de la préparation du sel neutre par action de l'acide stéarique sur l'oxyde jaune de bismuth, soumis à l'analyse donne les résultats suivants :

DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH : Le composé basique est calciné, le résidu d'oxyde est pesé jusqu'à poids constant.

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> calculé p.<br>$C^{17}H^{35}Co^2BiO$ |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 0,2330        | 0,1237                                | 53,09                                        |                                                                    |
| 0,2437        | 0,1291                                | 52,97                                        | 45,72                                                              |

**DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE STÉARIQUE**; D'après la technique habituelle.

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 100 | Acide calculé p.<br>$C_{17}H_{35}CO_2BiO$ |
|---------------|---------------|---------------------|-------------------------------------------|
| 0,5725        | 0,2870-0,2860 | 49,95               |                                           |
| 0,4320        | 0,2128-0,2119 | 49,05               | 56,01                                     |

Comme le montrent les chiffres donnés par l'analyse, le composé insoluble dans la benzine provenant de l'action directe de l'acide stéarique sur l'oxyde de bismuth, ne répond pas à la formule du stéarate de bismuthyle, mais celui-ci peut être préparé à l'état de pureté par la méthode de double décomposition.

**PRÉPARATION** : On fait agir l'azotate neutre de bismuth sur le stéarate de soude. Les deux liqueurs suivantes sont employées :

*Solution 1.*

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| Acide stéarique   | 17 gr. 04          |
| Lessive de sodium | 6 cm <sup>3</sup>  |
| Glycérine         | 30 cm <sup>3</sup> |
| Eau distillée     | 40 cm <sup>3</sup> |

Le stéarate de soude est dissout dans l'eau glycinée à la température du bain-marie bouillant, quand le mélange est devenu limpide, on verse lentement et en agitant la liqueur bismuthique ainsi obtenue.

*Solution 2.*

|                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| Azotate neutre de bismuth | 9 gr. 70           |
| Glycérine                 | 15 cm <sup>3</sup> |
| Eau distillée             | 15 cm <sup>3</sup> |

Il se forme un précipité blanc, qui devient très dur par refroidissement, celui-ci est lavé à plusieurs reprises par tritura-

tion dans un mortier avec de l'eau distillée chaude jusqu'à élimination complète des azotates. Il est essoré, puis desséché dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Les impuretés sont ensuite éliminées par un lavage à la benzine, mais ce traitement demande ici beaucoup de soins, et la méthode employée précédemment ne suffit pas pour entraîner la totalité du sel neutre qui souille le stéarate de bis-muthyle.

Elle a été ainsi ~~modifiée~~ : le composé provenant de la double décomposition est porté avec 20 centimètres cubes de benzine dans un ballon muni d'un réfrigérant, le mélange est chauffé pendant 48 heures au bain-marie bouillant. On ajoute alors 100 centimètres cubes de benzine chaude et laisse reposer une demi-heure à 50° ; la liqueur claire surnageante est décantée et le même traitement est répété une seconde fois. Le résidu porté sur un filtre est lavé à la benzine bouillante jusqu'à ce que le dissolvant n'entraîne plus de composé soluble. Après dessiccation complète dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif desséché à 400°, le sel basique insoluble est soumis à l'analyse dans le but de déterminer sa constitution. Le rendement au cours de plusieurs préparations variait entre 10 et 12 %.

ANALYSE : Nous avons déterminé successivement la teneur centésimale du sel en oxyde de bismuth, puis en acide stéarique, en suivant les méthodes d'analyse employées pour les composés précédemment étudiés.

DOSAGE DU BISMUTH :

| Frise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé p. 0 0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calculé p.<br>C <sup>17</sup> H <sup>35</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,3292        | 0,1497                                | 45,47                                        |                                                                                                   |
| 0,2650        | 0,1208                                | 45,58                                        | 45,72                                                                                             |
| 0,2557        | 0,1157                                | 45,25                                        |                                                                                                   |
| 0,3220        | 0,1466                                | 45,52                                        |                                                                                                   |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE :

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 100 | Acide calculé p.<br>$C^{17}H^{35}Co^3BiO$ |
|---------------|---------------|---------------------|-------------------------------------------|
| 0,5013        | 0,2872-0,2865 | 57,15               |                                           |
| 0,4290        | 0,2460-0,2456 | 57,24               | 56,01                                     |
| 0,5105        | 0,2908-0,2901 | 56,82               |                                           |
| 0,4850        | 0,2755-0,2748 | 56,66               |                                           |

L'examen de ces deux tableaux montre que le sel préparé par la méthode de double décomposition répond sensiblement à la formule du stéarate basique de bismuth  $C^{17}H^{35}Co^3BiO$ .

Comme les sels de bismuthyle déjà préparés, ce composé contient une petite quantité d'acide azotique ; nous l'avons dosé par colorimétrie au moyen du réactif sulfosalicylique et nous avons trouvé 0 gr. 80 % d'acide azotique.

PROPRIÉTÉS : Le stéarate de bismuthyle se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe ; comme les autres sels basiques il est insoluble dans les dissolvants suivants : alcools méthylique et éthylique, éther anhydre, éther acétique, acétone, huile d'olive, benzine, chloroforme, sulfure et tétrachlorure de carbone. L'eau distillée est également sans action.

L'ACTION DE LA CHALEUR a été étudiée à 100°, puis à 250° à la pression atmosphérique comme pour les sels déjà préparés.

| A 100°                      |                          | A 250°                      |                          |
|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Prise d'essai               | 0,2590                   | Prise d'essai               | 0,2647                   |
| Après 24 heures             | 0,2587                   | Après 12 heures             | 0,1801                   |
| — 8 jours                   | 0,2545                   | — 24 —                      | 0,1592                   |
| — 10 —                      | 0,2543                   | — 48 —                      | 0,1488                   |
| — 20 —                      | 0,2540                   | — 60 —                      | 0,1450                   |
| Perte de poids              | 1,96 %                   | Perte de poids              | 44,53 %                  |
| $O^3Bi^2$ après calcination | { 0,1178<br>soit 46,37 % | $O^3Bi^2$ après calcination | { 0,1210<br>soit 82,99 % |

A la température de 100° le stéarate de bismuthyle est à peu près stable ; en effet après un séjour de trois semaines à l'étuve il n'a perdu que 1,96 % de son poids ; le résidu contient alors 46.37 % d'oxyde jaune.

A 250° la dissociation est beaucoup plus élevée, la perte de poids correspond à 44,53 % et le résidu a une teneur centésimale en oxyde de bismuth de 82,99 ; la perte de poids déterminée par l'action de la chaleur est accentuée par la présence d'acide azotique dans le sel de bismuthyle.

En résumé, les stéarates de bismuth peuvent s'obtenir à l'état de pureté par les méthodes déjà employées pour la préparation des sels précédents.

La formation du stéarate neutre demande cependant un chauffage un peu plus long et pour isoler le sel de bismuthyle exempt de sel neutre, un lavage spécial à la benzine est nécessaire.

Ces composés, comme les précédents, sont assez peu solubles et sans dissociation pour les dissolvants non oxygénés.

Ils résistent bien à l'action de la chaleur à 100°, mais ils sont décomposés à 250°, le sel neutre fournissant, à cette température, un composé dont la teneur en oxyde jaune est voisine de celle du stéarate de bismuthyle. Le sel basique obtenu par la méthode de double décomposition, perd une certaine quantité de son acide sous l'action de la chaleur, probablement par suite de la présence de traces d'acide azotique dans le produit.

---

## DEUXIÈME PARTIE

---

# Sels de bismuth formés avec des acides à liaison éthylénique

---

### CHAPITRE PREMIER

---

## Undécylénates de bismuth

---

La littérature chimique ne fait pas mention de ces sels. Avant d'en commencer l'étude, nous indiquerons le mode de préparation de l'acide undécylénique, ainsi que ses différentes constantes physiques.

L'ACIDE UNDÉCYLÉNIQUE qui a pour formule  $C^{11}H^{20}O^2$  est un acide non saturé ; il a été découvert par Krafft (1) qui l'obtient en distillant à basse pression de l'huile de ricin. Au cours de cette opération, lorsque l'œnanthol a passé, l'acide undécylénique distille en grande quantité. On fait un deuxième fractionnement en recueillant le produit qui passe entre 198 et 200°, sous une pression de 90 mm. ; après un lavage à l'eau distillée, l'acide organique est dissous dans de l'ammo-

---

(1) KRAFFT. — Deuts. Ber. Chem. Gesells. 1877, 10, 2034.

niaque dilué et le sel alcalin en solution est précipité par le chlorure de baryum. L'undécylénate de baryum est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau froide, puis dissous dans l'eau bouillante ; par refroidissement le sel de baryum se dépose ; il est ensuite décomposé par de l'acide sulfurique qui libère l'acide organique, que l'on fait finalement cristalliser dans l'alcool à une température voisine de 0°.

Krafft (1), sur l'acide pur, a trouvé comme point de fusion 24°5 et 198° comme point d'ébullition sous la pression de 90 mm.

Becker (2), un an après, reprend les travaux de Krafft et par le même procédé obtient l'acide undécylénique à l'état de pureté, il retrouve les mêmes constantes physiques et indique comme point d'ébullition 230-235° sous 130 mm. de pression.

Perrin (3), en 1886, dans une communication à la Société chimique de Londres, rappelle les différentes constantes déjà publiées par Krafft et Becker en y ajoutant les chiffres qu'il a trouvés pour l'étude de la densité et la recherche de l'indice d'iode.

$$d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,9102 \qquad d_{45^{\circ}}^{45^{\circ}} = 0,8993$$

I. trouvé sur l'acide pur : 125 ; I. théorique pour  $C^{11}H^{20}O^2$  : 136.

L'acide employé pour la préparation des undécylénates de bismuth a été trouvé dans le commerce ; son état de pureté a été vérifié par l'étude de ses points de fusion et d'ébullition, le calcul de sa densité et la recherche de son indice d'iode.

Le point de fusion a été déterminé en suivant la méthode déjà employée pour l'acide décylrique, nous avons trouvé 24°5.

Le point d'ébullition non corrigé à la pression de 90 mm. correspondait à 195°

(1) KRAFFT. — Deuts. Ber., Chem. Gesells, 1877, 10, 2034-2035.

(2) BECKER. — Deuts. Ber. Chem. Gesells, 1878, 11, 1412.

(3) PERRIN. — Journ. of Chem. Soc. London, 1886, 49, 206, 62.

La densité déterminée à 25° a donné les chiffres suivants :

$$d_{25}^{25} = \frac{2,6060}{2,8659} = 0,9091$$

L'indice d'iode a été étudié d'après le procédé indiqué au Codex pour l'essai de l'huile d'olive. A la suite de deux dosages les chiffres trouvés étaient respectivement :  $I = 125$ .  
 $I = 127$ .

Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau ci-dessous :

|                                | Acide undécylénique<br>employé | Acide pur                                        |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|
| Point de fusion                | 24°5                           | 24°5                                             |
| Point d'ébullition sous 90 mm. | 195                            | 198                                              |
| Densité d $\frac{25}{25}$      | 0,9091                         | 0,9102                                           |
| Indice d'iode                  | 125-127                        | 136 (chiffre théorique)<br>125 trouvé par Perrin |

Il résulte de la comparaison de ces différentes constantes, que le produit employé était de l'acide undécylénique sensiblement pur.

#### ACTION DE L'ACIDE UNDÉCYLÉNIQUE SUR L'OXYDE JAUNE DE BISMUTH.

Si l'on fait agir l'acide undécylénique sur l'oxyde jaune de bismuth en suivant la méthode adoptée pour la préparation du décylate neutre on remarque que la réaction reste nulle à la température du bain-marie bouillant tant qu'on n'ajoute pas une petite quantité d'eau ; d'autre part, que l'action n'est pas complète si à la fin de l'opération on n'élimine pas l'eau en suspension et continue le chauffage en présence d'une petite quantité de benzine. On obtient, en effet, avant ce dernier traitement, un corps soluble qui, après départ complet du dis-

solvant, ne contient que 25 à 28 % d'oxyde de bismuth au lieu de 30,64 %, teneur théorique pour le sel neutre.

En outre, dans un essai, fait sans excès d'oxyde, le chauffage a été continué pendant plusieurs jours en présence de benzine, mais il reste toujours un résidu insoluble qui contient 62 % d'oxyde jaune, et la teneur du sel soluble ne dépasse pas 29 % d'oxyde. Cette expérience montre qu'il est nécessaire d'opérer en présence d'un excès d'oxyde comme dans la préparation des composés neutres déjà étudiés.

Il résulte de ces différents essais, que l'on peut isoler deux undécylénates de bismuth, l'un neutre et l'autre basique, leur préparation sera détaillée dans le chapitre suivant.

### **Undécylénate neutre de bismuth ( $C^{40}H^{49}Co^2$ )<sup>3</sup> Bi**

**PRÉPARATION :** La méthode suivie est identique à celle employée pour la préparation du décylate neutre. On emploie les quantités de corps calculées d'après leur poids moléculaire, mais toujours avec un excès de 10 % d'oxyde jaune, soit pour 11 gr. 04 d'acide undécylénique, 5 gr. 10 d'oxyde de bismuth. Ces deux corps sont pulvérisés et introduits avec 10 grammes d'eau distillée dans un ballon muni d'un simple tube de verre servant de réfrigérant ; l'appareil est porté au bain-marie bouillant. Au bout de 6 heures, on laisse refroidir et le mélange est pulvérisé. L'action de la chaleur est continuée pendant 24 heures, l'eau est décantée après refroidissement et le produit est introduit dans un ballon sec avec 100 centimètres cubes de benzine que l'on distille ; le même traitement est répété pour entraîner toute trace d'humidité ; enfin 15 centimètres cubes du même dissolvant étant laissé dans l'appareil, celui-ci est porté au bain-marie bouillant. Des gouttelettes d'eau se condensent dans le tube ascendant de réfrigération ; elles sont enlevées toutes les deux heures, et leur apparition cesse après 40 heures de chauffage, la formation du sel neutre étant complète.

On ajoute à ce moment 100 centimètres cubes de benzine chaude et on laisse reposer une heure à 50° ; la solution claire surnageante est décantée, le résidu est versé sur un filtre dans un entonnoir couvert et lavé à la benzine chaude jusqu'à ce que cette dernière n'entraîne plus de corps soluble. On obtient ainsi deux composés bismuthiques, l'un soluble dans la benzine qui est l'undécylénate neutre et l'autre insoluble qui est un sel basique.

La liqueur benzénique distillée à la pression ordinaire, puis dans le vide, laisse le sel neutre qui est totalement privé de dissolvant en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif desséché à 400° dans une cloche où le vide a été obtenu à l'aide de la pompe à vapeur de mercure de Weiss. Au cours de cette opération il a été isolé 9 gr. 50 d'undécylénate neutre, ce qui donne un rendement de 58,82 % ; dans une autre préparation le rendement atteignait 61 %.

**ANALYSE :** La teneur centésimale en oxyde de bismuth et en acide undécylénique a été déterminée pour chaque échantillon.

**DOSAGE DU BISMUTH :** On opère toujours par calcination et le résidu d'oxyde jaune est pesé à poids constant, les résultats trouvés sont reproduits dans le tableau suivant :

| Prise d'essai | O <sup>s</sup> Bi <sup>s</sup> trouvé | O <sup>s</sup> Bi <sup>s</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>s</sup> Bi <sup>s</sup> calculé p.<br>(C <sup>10</sup> H <sup>19</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,3077        | 0,0937                                | 30,45                                        |                                                                                                                 |
| 0,3282        | 0,0994                                | 30,28                                        | 30,64                                                                                                           |
| 0,2957        | 0,0899                                | 30,40                                        |                                                                                                                 |
| 0,3615        | 0,1085                                | 30,01                                        |                                                                                                                 |

**DOSAGE DE L'ACIDE UNDÉCYLÉNIQUE :** Pour évaluer la teneur en acide organique, nous avons employé le procédé pondéral qui a été décrit précédemment.

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 100 | Acide calculé p.<br>(C <sup>14</sup> H <sup>19</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,6215        | 0,4485-0,4482 | 72,11               | —                                                                                     |
| 0,4380        | 0,3156-0,3146 | 71,82               | 72,91                                                                                 |
| 0,5170        | 0,3735-0,3731 | 72,16               | —                                                                                     |
| 0,3112        | 0,2245-0,2242 | 72,04               | —                                                                                     |

L'examen de ces différents tableaux permet de constater que le composé obtenu par la méthode directe résultant de l'action de l'acide sur l'oxyde de bismuth répond à la formule de l'undécylénate neutre de bismuth (C<sup>14</sup>H<sup>19</sup>O<sup>2</sup>)<sup>3</sup>Bi.

**PROPRIÉTÉS :** L'undécylénate neutre se présente sous la forme d'une pâte jaune solide, grasse au toucher. Le point de fusion déterminé par la méthode habituelle correspond à 77°.

**SOLUBILITÉ :** Le sel neutre est insoluble dans les alcools méthylique et éthylique, l'éther anhydre le dissout incomplètement ; il est légèrement soluble dans l'acétone, l'éther acétique, l'éther de pétrole et l'huile d'olive ; le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone le dissolvent en plus grande quantité.

La solubilité a été déterminée quantitativement dans les dissolvants organiques suivants : éther, benzine, chloroforme, tétrachlorure, sulfure de carbone et huile d'olive ; les méthodes employées ont été décrites en détail pour l'étude de la solubilité du décylate neutre. Les résultats sont exposés ci-dessous :

| Dissovant employé  | Quantité de corps<br>dans 100 cm <sup>3</sup> de<br>solution à 15° | Quantité de O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup><br>dans 100 gr. de<br>corps soluble | Quantité de O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup><br>dans l'undécylé-<br>nate neutre |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Ether              | 1,60                                                               | 6,25                                                                           | 30,64                                                                         |
| Benzine            | 1,57                                                               | 30,21                                                                          | —                                                                             |
| Chloroforme        | 1,51 et 1,59                                                       | 30,31 et 30,15                                                                 | —                                                                             |
| Tétrachlorure      | 2,52                                                               | 30,32                                                                          | —                                                                             |
| Sulfure de carbone | 3,05                                                               | 30,05                                                                          | —                                                                             |

L'examen de ce tableau permet de constater que le produit soluble dans l'éther ne contient que 6,25 % d'oxyde jaune après calcination, au lieu de 30,64 %, teneur théorique du sel neutre, nous pouvons en conclure que l'éther dissocie le sel neutre, tandis que ce dernier reste parfaitement stable en solution dans les autres dissolvants organiques.

La solubilité dans l'huile d'olive a été déterminée à la température de 15°, au moyen de deux dosages effectués suivant la technique déjà adoptée.

| Oxyde jaune trouvé dans 100 <sup>cs</sup> cm d'huile |        | Undécylénate neutre dans 100 cm <sup>3</sup> d'huile |       |
|------------------------------------------------------|--------|------------------------------------------------------|-------|
| 1)                                                   | 0,0215 |                                                      | 0,066 |
| 2)                                                   | 0,0206 |                                                      | 0,063 |

Ce sel, comme les précédents, est donc très peu soluble dans les différents dissolvants organiques.

**ACTION DE L'EAU :** Mis en contact pendant plusieurs jours avec de l'eau distillée, l'undécylénate n'est pas dissocié et il reste complètement insoluble.

L'eau distillée est également sans action sur le sel neutre en solution benzénique ; en effet, 10 centimètres cubes de benzine contenant 0 gr. 1502 d'undécylénate neutre, sont restés limpides après un contact de 8 jours avec 5 centimètres cubes d'eau. Le dissolvant évaporé abandonne la totalité du sel et après calcination on trouve 0 gr. 0456 d'oxyde jaune, soit une teneur de 30,30 % identique à la teneur initiale du sel employé.

**ACTION DE LA CHALEUR :** L'action de la chaleur a été étudiée par un séjour prolongé dans une étuve à 100°, puis dans un four électrique à résistance de nichrome réglé à 250° ; température à laquelle l'undécylénate neutre se décompose nettement.

Le tableau suivant représente la perte de poids à 100° :

|                 |         |
|-----------------|---------|
| Prise d'essai   | 0,5880  |
| Après 24 heures | 0,5540  |
| — 3 jours       | 0,5242  |
| — 15 —          | 0,4025  |
| — 25 —          | 0,3815  |
| — 30 —          | 0,3808  |
| Perte de poids  | 35,20 % |

A 100° l'undécylénate neutre diminue progressivement de poids, pour ne plus varier sensiblement après 30 jours ; à ce moment la perte s'élève à 35,20 % et le résidu contient 47,27 % d'oxyde jaune.

A 250° la perte d'acide undécylénique est traduite par l'exposé ci-dessous :

|                                                  |         |
|--------------------------------------------------|---------|
| Prise d'essai                                    | 0,5870  |
| Après 12 heures                                  | 0,4620  |
| — 24 —                                           | 0,3365  |
| — 48 —                                           | 0,3933  |
| — 60 —                                           | 0,3930  |
| Perte de poids                                   | 44,97 % |
| O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> après calcination | 0,1800  |

A 250° l'undécylénate neutre de bismuth perd rapidement de son poids pour ne plus varier après 48 heures ; à ce moment il a diminué dans la proportion de 44,97 % ; sa teneur en oxyde de bismuth correspond alors à 55,40 % ; ce composé est voisin du sel basique de bismuthyle, la teneur théorique de ce dernier étant de 57 % en oxyde jaune.

### Undécylénate basique C<sup>10</sup>H<sup>19</sup>Co<sup>2</sup>BiO

Dans la préparation du sel neutre, au moyen de l'acide undécylénique et de l'oxyde jaune de bismuth, il reste un pro-

duit insoluble dans la benzine qui a été totalement privé de dissolvant dans le vide.

L'analyse effectuée sur ce corps nous a donné les résultats suivants :

DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH.

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> B. <sup>3</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sub>2</sub> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calculé p.<br>C <sup>10</sup> H <sup>10</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,2422        | 0,1605                                | 66,24                                        |                                                                                                   |
| 0,3580        | 0,2395                                | 66,89                                        | 57                                                                                                |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE :

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 0/0 | Acide calculé p.<br>C <sup>10</sup> H <sup>10</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 0,5113        | 0,1795-0,1793 | 35,06               |                                                                          |
| 0,6520        | 0,2298-0,2296 | 35,21               | 45,20                                                                    |

Le composé insoluble dans la benzine provenant de l'action de l'acide undécylénique sur l'oxyde de bismuth contient, comme le montre les chiffres donnés par l'analyse, un excès d'oxyde de bismuth par rapport au sel basique pur dit de bismuthyle, mais ce dernier peut être obtenu par la méthode de double décomposition en milieu glycéринé décrite ci-après.

**PRÉPARATION :** On fait agir une solution d'azotate neutre de bismuth sur l'undécylénate de sodium dissous à chaud dans un mélange d'eau et de glycérine.

Les deux liqueurs suivantes sont employées :

*Solution 1.*

|                     |                    |
|---------------------|--------------------|
| Acide undécylénique | 10 gr. 04          |
| Lessive de sodium   | 6 cm <sup>3</sup>  |
| Glycérine           | 20 cm <sup>3</sup> |
| Eau distillée       | 20 cm <sup>3</sup> |

On obtient une dissolution complète en triturant le mélange dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-marie bouillant ; on verse alors doucement et en agitant la liqueur ci-dessous préparée à froid.

*Solution 2.*

|                                   |                    |
|-----------------------------------|--------------------|
| Azotate neutre de bismuth hydraté | 9 gr. 70           |
| Glycérine                         | 10 cm <sup>3</sup> |
| Eau                               | 10 cm <sup>3</sup> |

Il se forme un précipité huileux qui se rassemble à la partie supérieure du liquide et qui se solidifie par refroidissement ; les eaux-mères sont décantées et l'azotate de soude qui souille le produit est entraîné par un lavage à l'eau distillée froide, le composé est essoré sur filtre Buchner et desséché dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Comme dans la préparation du décylate basique un traitement approprié à la benzine chaude est nécessaire pour enlever les impuretés constituées par de l'acide undécylénique et de l'undécylénate neutre.

Le résidu est ensuite totalement privé de dissolvant. Le rendement en sel de bismuthyle a varié entre 9 et 11 %, suivant les préparations.

**ANALYSE :** La constitution du composé basique insoluble est déterminée par les méthodes d'analyse déjà employées.

**DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH :** Le sel calciné laisse un résidu d'oxyde jaune qui est pesé jusqu'à poids constant.

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> calculé p.<br>C <sup>10</sup> H <sup>19</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,1757        | 0,1000                                | 56,92                                        |                                                                                                   |
| 0,2250        | 0,1280                                | 56,88                                        | 57                                                                                                |
| 0,2258        | 0,1453                                | 56,80                                        |                                                                                                   |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE :

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 100 | Acide calculé p.<br>$C^{10}H^{19}Co^2BiO$ |
|---------------|---------------|---------------------|-------------------------------------------|
| 0,4113        | 0,1864-0,1862 | 45,27               |                                           |
| 0,4738        | 0,2153-0,2152 | 45,42               | 45,20                                     |

L'examen de ces résultats permet de constater que le sel obtenu par la méthode de double décomposition correspond à la formule de l'undécylénate basique de bismuth  $C^{10}H^{19}Co^2BiO$ . Le produit contient des traces d'acide azotique, plusieurs dosages colérimétriques effectués suivant la technique habituelle nous ont permis de constater que le sel contenait 0 gr. 34 % d'acide azotique.

PROPRIÉTÉS : Le sel de bismuthyle se présente sous la forme d'une poudre jaune, amorphe. L'eau distillée ne le dissout ni à froid, ni à chaud et son contact ne semble pas le dissocier.

Les alcools méthylique et éthylique, l'éther, l'acétone, l'huile d'olive, la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone ne le dissolvent à aucune température.

L'action de la chaleur a été étudiée, comme pour les précédents sels, dans une étuve réglée à 100° et dans un four électrique à la température de 250°.

| A 100°           |           | A 250°          |           |
|------------------|-----------|-----------------|-----------|
| Prise d'essai    | 0,2365    | Prise d'essai   | 0,3662    |
| Après 24 heures  | 0,2260    | Après 12 heures | 0,2500    |
| — 8 jours        | 0,2126    | — 48 —          | 0,2352    |
| — 10 —           | 0,2115    | — 60 —          | 0,2348    |
| — 20 —           | 0,2111    |                 |           |
| Perte de poids % | = 10,31 % | Perte de poids  | = 35,86 % |

|                             |                          |                             |                       |
|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| $O^3Bi^2$ après calcination | { 0,1348<br>soit 63,85 % | $O^3Bi^2$ après calcination | { 0,2087<br>soit 88 % |
|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------|

En étudiant ce deux tableaux, on peut constater que l'acide n'est que partiellement libéré à 100 et à 250°. Dans le premier cas la perte s'élève à 10,31 % et le résidu contient 63,85 % d'oxyde de bismuth ; à 250° la perte est plus élevée, elle est de 35,86 % et la teneur en oxyde du composé ainsi traité correspond à 88 %. La décomposition due à l'action de la chaleur est de plus accentuée par suite de la présence d'acide azotique dans le produit.

En résumé, les undécylénates neutre et basique de bismuth peuvent s'obtenir par les mêmes procédés qui ont servi à préparer les sels déjà étudiés, la méthode par action de l'acide sur l'oxyde de bismuth donne le sel le moins dissocié, c'est-à-dire le sel neutre, le procédé par double décomposition fournit le composé basique.

Le sel neutre se dissout dans la plupart des dissolvants organiques et sans dissociation pour les solvants non oxygénés, tandis que l'undécylénate de bismuthyle est insoluble à toutes températures. Ces deux sels résistent parfaitement à l'action dissociante de l'eau, mais perdent une certaine partie de leur acide à 100° et sont plus fortement décomposés à 250°, à cette température le sel neutre se décompose pour donner un produit répondant sensiblement à la formule de l'undécylénate de bismuthyle.

Le sel basique obtenu par double décomposition est néanmoins décomposé à 100 et à 250° et l'action dissociante de la chaleur est plus élevée par suite de la présence de trace d'acide azotique dans le sel de bismuthyle.

## CHAPITRE II

---

### Oléates de bismuth

---

Avant d'aborder l'étude de ces composés nous indiquerons le mode de préparation et la purification de l'acide oléique, ensuite nous rappellerons les différents produits à base de bismuth et d'acide oléique qui ont été introduits dans le commerce.

L'ACIDE OLÉIQUE a pour formule  $C^{18}H^{34}O^2$ , il se trouve à l'état de glycérides dans la plupart des corps gras des animaux et des végétaux.

On l'obtient en grande partie comme produit secondaire dans la fabrication de l'acide stéarique et des bougies ; les suifs sont saponifiés par la chaux éteinte, soit par l'ébullition à la pression ordinaire, soit à une pression de 4 à 6 atmosphères ; dans ce cas l'opération est plus rapide et exige moins de chaux. Le savon calcaire insoluble séparé de l'eau glycérinée est décomposé à chaud par de l'acide sulfurique dilué, il se sépare du sulfate de chaux et des acides gras qui surnagent à la surface sous forme d'une couche huileuse, se solidifiant par refroidissement. On élimine l'acide oléique par expression à 40° à la presse hydraulique entre des plaques de fonte.

En raison de la solubilité des acides gras solides dans l'acide oléique il est évident que le produit commercial en contient de grandes quantités.

L'acide oléique pur peut se préparer par la méthode suivante indiquée par Gottlieb (1) : le suif étant saponifié par de la potasse caustique on précipite la solution de savon par l'acétate de plomb.

Le sel de plomb est traité, après dessiccation, par l'éther qui dissout l'oléate en laissant le stéarate. Le liquide décanté est additionné d'acide chlorhydrique qui forme du chlorure de plomb insoluble, l'acide oléique reste en solution, on ajoute de l'eau et distille l'éther. Le résidu constitué par de l'acide oléique à peu près pur est débarrassé de l'acide oxyoléique de la façon suivante :

L'acide gras est dissout dans l'ammoniaque, le savon est précipité par le chlorure de baryum, et le sel de baryte est épuisé par l'alcool bouillant, par refroidissement il se sépare de l'oléate de baryte cristallisé, tandis que l'oxyléate beaucoup plus soluble reste dans les eaux-mères. L'oléate de baryte est décomposé par une solution d'acide tartrique et l'acide oléique est lavé à l'eau bouillante. Le produit ainsi purifié se présente sous la forme d'un corps solide cristallisant dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à  $14^{\circ}$  en un liquide incolore et se solidifiant à  $4^{\circ}$  en une masse cristalline blanche.

Partington (2) indique également pour l'acide oléique pur  $4^{\circ}$  comme point de solidification et  $14^{\circ}$  comme point de fusion.

Krafft et Nordlinger (3), puis Krafft et Weiland (4) ont observé les points d'ébullition suivants  $223^{\circ}$  sous 10 mm. de pression,  $250^{\circ}$  sous 30 mm. et  $286^{\circ}$  sous 100 mm.

Chevreul a indiqué comme poids spécifique de l'acide oléique d  $\frac{110}{40} = 0,898$ . De plus récentes déterminations (5) ont donné les chiffres suivants d  $\frac{45}{40} = 0,898$  d  $\frac{30}{40} = 0,889$ .

---

(1) GOTTLIEB. — Ann. der Phys. und Chem., 1846, 57, 38.

(2) PARTINGTON. — Journ. Chem., Soc. London, 1911, 99, 316.

(3) KRAFFT et NORDLINGER. — Deuts. Ber. Chem. Gesells, 1889, 22, 816.

(4) KRAFFT et WEILAND. — Deuts. Ber. Chem. Gesells, 1896, 29, 1824.

(5) PROCTER. — Journ. Soc. Chem. Ind., 1898, 1022.

L'indice d'iode a été déterminé par plusieurs auteurs, Fahrion (1) sur un acide oléique chimiquement pur a trouvé  $I = 92,3$  pour un indice théorique de 90.

La plupart des acides oléiques dits purs obtenus dans le commerce ont un indice d'iode qui diffère largement de ce chiffre selon qu'ils contiennent des acides solides ou des acides non saturés.

L'acide que nous avons utilisé pour la préparation des oléates de bismuth est un produit commercial qui a été purifié au laboratoire en suivant la méthode indiquée par Gottlieb.

Les constantes trouvées pour l'acide ainsi purifié sont exposées dans le tableau suivant.

|                                                                                    | Constantes<br>trouvées | Constantes citées<br>pour l'acide pur                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Point de solidification                                                            | 3°                     | 4°                                                                                                 |
| Point de fusion                                                                    | 13°                    | 14°                                                                                                |
| Point d'ébullition sous 10 mm.                                                     | 226°                   | 223°                                                                                               |
| Poids spécifique d $\begin{smallmatrix} 30^{\circ} \\ 4^{\circ} \end{smallmatrix}$ | 0,8815                 | 0,8890                                                                                             |
| Indice d'iode                                                                      | $I = 94$               | $\left. \begin{array}{l} I \text{ théorique} = 90 \\ I \text{ trouvé} = 92,3 \end{array} \right\}$ |

La comparaison entre les constantes trouvées et celles citées par les auteurs permet de constater que le produit obtenu est de l'acide oléique sensiblement pur.

Aucune publication n'a paru avant 1879 sur les composés bismuthiques à base d'acide oléique. Au cours de l'année citée Yvon (2), dans un rapport ayant pour titre « préparation des oléostéarates », indique la préparation de l'oléostéarate de mercure, en rappelant que l'on peut obtenir l'oléostéarate de bismuth par le même procédé. Le principe de la méthode employée par Yvon est identique à celui qui a été suivi pour la

(1) FAHRION. — Chem. Zeit., 1909, 429.

(2) YVON. — Journ. Pharm. Chim., 1879, 49, 245.

préparation des sels basiques de bismuth déjà étudiés, il consiste en une double décomposition en milieu glycéринé entre l'azotate neutre de bismuth et l'oléostéarate de soude. Mais Yvon n'obtient pas de composé défini, car après avoir mélangé les 2 solutions il se contente de laver le précipité à l'eau distillée et de le dessécher. Le produit formé serait un mélange d'oléostéarate neutre et basique de bismuth.

Trois ans plus tard Wolff (1) prépare par le même procédé un oléopalmitate de bismuth, mais il épuise à la benzine le produit résultant de la double décomposition et après évaporation du dissolvant il isole un oléopalmitate dont il ne donne pas la teneur en oxyde de bismuth.

La même année Killich (2) rappelle les travaux de Betty au sujet d'un oléate préparé par action de l'acide oléique sur l'oxyde jaune de bismuth le mélange est chauffé jusqu'à 100°, puis la réaction est continuée pendant 4 jours à la température de 60°. Après refroidissement il se forme un composé solide, contenant d'après l'auteur 20 % de la base.

En 1924 le *Chemisches Zentrallblatt* (3) cite une spécialité déposée sous le nom d' « Oléobi Roche » en indiquant seulement que c'est un oléate de bismuth en suspension huileuse à 25 %.

L'examen de ces publications permet de constater qu'aucun sel défini à base d'acide oléique et de bismuth ne semble avoir été préparé jusqu'à ce jour.

ACTION DE L'ACIDE OLÉIQUE SUR L'OXYDE JAUNE DE BISMUTH :  
Ainsi qu'il a été remarqué dans la préparation des sels neutres déjà étudiés, la présence d'une petite quantité d'eau est nécessaire pour amorcer la réaction entre l'acide oléique et l'oxyde jaune de bismuth, à la température du bain-marie

---

(1) WOLFF. — *Am. Journ. of Pharm.*, 1881, 53, 545.

(2) KILLICH. — *Pharmaceutical Journ.*, 1881, 5, 869.

(3) *Chemisches, Zentrall Blatt*, 1924, 1, 1562.

bouillant. Le sel ainsi formé après un chauffage prolongé et en présence d'un excès d'oxyde est en partie dissocié ; en effet le produit soluble dans la benzine ne contient que 18 % d'oxyde de bismuth au lieu de la teneur théorique de 22,12 % pour le sel neutre. Il est donc nécessaire de poursuivre la réaction en l'absence d'eau ; un traitement à la benzine ayant enlevé toute trace d'humidité, on continue le chauffage en présence d'une petite quantité de ce dissolvant.

Un essai étant effectué sans excès d'oxyde, même après un séjour prolongé au bain-marie en présence de benzine, il reste toujours 3 % d'un produit insoluble qui contient 49,85 % d'oxyde jaune et la teneur du sel soluble ne dépasse pas 21 %.

### **Oléate neutre de bismuth ( $C^{47}H^{33}Co^2$ )<sup>3</sup> Bi**

**PRÉPARATION :** La méthode est identique à celle qui permet d'isoler les sels neutres déjà étudiés. On emploie les quantités de corps calculées d'après leur poids moléculaire ; mais avec un excès de 10 % de la base, soit pour 16 gr. 94 d'acide oléique, 5 gr. 10 d'oxyde jaune de bismuth. Le mélange est chauffé au bain-marie avec 10 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, tout d'abord dans une capsule de porcelaine, pour pouvoir plus facilement triturer le produit, et par suite éviter l'agglomération de l'oxyde jaune qui apparaît rapidement en présence d'acide oléique. Le contenu de la capsule étant devenu homogène la réaction est continuée pendant 24 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. L'eau est ensuite éliminée dans le vide en présence d'acide sulfurique, puis par un traitement approprié à la benzine ; 20 centimètres cubes de ce dissolvant étant laissés dans le ballon le chauffage est continué pendant 48 heures ; 100 centimètres cubes de benzine sont alors ajoutés et après une heure de repos dans un bain-marie réglé à 50° la liqueur claire surnageante est décantée, le résidu versé sur un filtre est lavé complètement à la benzine chaude.

On obtient ainsi deux composés bismuthiques, l'un soluble qui est l'oléate neutre, l'autre insoluble qui est un sel basique.

La benzine distillée abandonne le sel neutre qui est totalement privé de dissolvant dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif desséché à 400°, l'oléate basique est desséché également dans le vide. Le rendement en oléate neutre correspond à 76,73 %.

ANALYSE : La composition de l'oléate neutre est déterminée comme précédemment, sur plusieurs échantillons obtenus en suivant la méthode ci-dessus décrite.

DOSAGE DU BISMUTH : On calcine le sel dans un creuset de porcelaine ; le résidu d'oxyde jaune est pesé à poids constant.

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calculé p.<br>(C <sup>17</sup> H <sup>33</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,4713        | 0,1034                                | 21,94                                        |                                                                                                                 |
| 0,4910        | 0,1080                                | 21,99                                        | 22,12                                                                                                           |
| 0,4192        | 0,0923                                | 22,01                                        |                                                                                                                 |
| 0,4215        | 0,0929                                | 22,04                                        |                                                                                                                 |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE OLÉIQUE : Ce dosage est effectué suivant la méthode habituelle, le sel est traité par de l'acide chlorhydrique au dixième et l'acide gras libéré est dissout dans l'éther. Après évaporation du dissolvant à l'air libre, puis dans le vide, on pèse le résidu à poids constant.

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 0/0 | Acide calculé p.<br>(C <sup>17</sup> H <sup>33</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,5510        | 0,4439-0,4435 | 80,49               |                                                                                        |
| 0,5133        | 0,4125-0,4120 | 80,26               | 80,49                                                                                  |
| 0,4115        | 0,3315-0,3313 | 80,51               |                                                                                        |
| 0,4920        | 0,3958-0,3950 | 80,28               |                                                                                        |

L'examen de ces deux tableaux permet de constater que les corps préparés répondent à la formule de l'oléate neutre de bismuth.

**PROPRIÉTÉS :** Ce composé se présente sous la forme d'un liquide jaune très visqueux, à la température de 15° ; à 0° il a une consistance pâteuse.

**SOLUBILITÉ :** L'oléate neutre de bismuth est insoluble dans les alcools éthylique et méthylique ; il est, contrairement aux sels neutres déjà préparés, entièrement soluble dans l'éther anhydre. L'acétone, l'éther acétique, l'éther de pétrole et l'huile d'olive le dissolvent en petite quantité ; le chloroforme, la benzine, le tétrachlorure et le sulfure de carbone en proportion plus élevée.

La solubilité a été déterminée quantitativement dans plusieurs dissolvants ; les résultats obtenus sont traduits par le tableau suivant :

| Dissolvant<br>employé | Quantité de corps<br>dans 100 cm <sup>3</sup><br>de solution à 15° | Quantité de O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup><br>dans 100 gr.<br>de corps soluble | Quantité de O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup><br>dans l'oléate<br>neutre |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Ether                 | 6,05                                                               | 21,81                                                                          | 22,12                                                                 |
| Benzine               | 7,22                                                               | 22                                                                             |                                                                       |
| Chloroforme           | 6,38 et 6,48                                                       | 21,73 et 21,97                                                                 |                                                                       |
| Tétrachlorure         | 7,27                                                               | 21,51                                                                          |                                                                       |
| Sulfure de carbone    | 10,88                                                              | 21,69                                                                          |                                                                       |

L'examen de ces chiffres permet de constater que l'oléate neutre n'est dissocié par aucun des dissolvants employés ; de plus nous remarquons qu'il est environ 6 fois plus soluble que les sels neutres déjà étudiés.

La solubilité dans l'huile d'olive a été déterminée par la méthode habituelle ; les résultats trouvés à la suite de deux analyses sont les suivants :

|    | Oxyde jaune trouvé dans 100 cm <sup>3</sup><br>d'huile | Oléate neutre dans 100 cm <sup>3</sup><br>d'huile |
|----|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1) | 0,0350                                                 | 0,1590                                            |
| 2) | 0,0346                                                 | 0,1572                                            |

Le sel neutre est donc peu soluble dans l'huile à la température de 15°.

**ACTION DE L'EAU :** L'eau distillée ne dissout et n'altère pas le produit, même après plusieurs jours de contact.

En solution benzénique, l'oléate neutre de bismuth n'est également pas dissocié par addition d'eau comme l'expérience suivante permet de le constater : une prise d'essai correspondant à 0,3120 de sel neutre est dissoute dans 10 centimètres cubes de benzine et laissée une semaine en contact avec 5 cm<sup>3</sup> d'eau distillée ; après 24 heures de repos la couche benzénique et la couche aqueuse sont restées parfaitement limpides, l'eau est séparée dans une ampoule à décantation et la solution benzénique est évaporée dans un creuset taré, la totalité du sel dissous est alors retrouvée ; après calcination le résidu d'oxyde jaune pesait 0 gr. 0687, soit une teneur de 22,02 %. La quantité d'oxyde retrouvée étant égale à celle contenue dans le produit primitivement employé ; il est permis de conclure que l'oléate neutre n'est pas dissocié par l'eau.

**ACTION DE LA CHALEUR :** L'action de la chaleur a été étudiée à 100° dans une étuve et à 250° dans un four électrique à résistance de nichrome, l'oléate neutre étant nettement décomposé à cette température.

|                        |        |
|------------------------|--------|
| A 100° : Prise d'essai | 0,5568 |
| Après 24 heures        | 0,5560 |
| — 3 jours              | 0,5553 |
| — 8 —                  | 0,5515 |
| — 15 —                 | 0,5379 |
| — 30 —                 | 0,5288 |
| — 35 —                 | 0,5287 |
| Perte de poids         | 5,03 % |

L'oléate neutre ainsi que le montrent ces chiffres, ne subit qu'une légère décomposition à la température de 100° ; après 35 jours la perte s'élevait à 5,03 % ; après calcination il a été trouvé 0 gr. 1225 d'oxyde jaune, soit une teneur de 23,16 dans le produit ainsi traité à 100°.

A 250° à la pression atmosphérique, il libère une plus grande quantité d'acide oléique, ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

|                  |         |
|------------------|---------|
| Prise d'essai    | 0,4990  |
| Après 2 heures   | 0,4742  |
| — 6 —            | 0,3110  |
| — 12 —           | 0,2925  |
| — 24 —           | 0,2775  |
| — 48 —           | 0,2765  |
| Perte de poids = | 44,59 % |

Le résidu est noir ; après calcination on trouve 0,1097 d'oxyde jaune, soit une teneur de 39,71 %. Le composé obtenu n'est pas nettement défini, mais sa formule se rapproche cependant de celle du composé suivant  $2(C^{17}H^{33}Co^2)^3Bi\ Bi^2\ O^3$ , dont la teneur théorique en oxyde de bismuth correspond à 36,16 %.

### Oléate basique $C^{17}H^{33}Co^2BiO$

Dans la préparation du sel neutre, il reste un sel basique insoluble qui, après dessiccation complète, a été analysé, les résultats trouvés sont les suivants :

#### DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH :

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé p. 100 | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> calculé p.<br>$C^{17}H^{33}Co^2BiO$ |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 0,2102        | 0,1198                                | 56,99                                        | 45,91                                                              |
| 0,2095        | 0,1196                                | 57,08                                        |                                                                    |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE :

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 100 | Acide calculé p.<br>C <sup>17</sup> H <sup>33</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 0,5870        | 0,2708-0,2701 | 47,70               | 55,84                                                                    |

Le composé insoluble dans la benzine contient un excès d'oxyde de bismuth et ne répond pas à la formule du sel basique, dit de bismuthyle; celui-ci peut être obtenu à l'état de pureté par la méthode ci-dessous décrite

PRÉPARATION : On fait agir l'azotate neutre de bismuth sur l'oléate de soude, tous deux dissous en milieu glycéринé.

Les 2 liqueurs suivantes sont préparées :

*Solution 1.*

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| Acide oléique     | 16 gr. 93          |
| Lessive de sodium | 6 cm <sup>3</sup>  |
| Glycérine         | 30 cm <sup>3</sup> |
| Eau distillée     | 30 cm <sup>3</sup> |

Ce mélange, placé dans une capsule de porcelaine, après une demi-heure de chauffage au bain-marie bouillant devient parfaitement limpide ; on ajoute alors lentement et en agitant la liqueur bismuthique ainsi préparée.

*Solution 2.*

|                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| Azotate neutre de bismuth | 9 gr. 70           |
| Glycérine                 | 15 cm <sup>3</sup> |
| Eau distillée             | 15 cm <sup>3</sup> |

Il se forme un précipité jaune clair qui est séparé des eaux-mères par décantation, et lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination complète des azotates.

Le produit desséché dans le vide, est ensuite lavé à la ben-

zinc chaude pour entraîner le sel neutre et l'acide oléique qu'il peut contenir ; le résidu insoluble est soumis à l'analyse après dessiccation complète dans le but d'établir sa constitution. Le rendement en oléate de bismuthyle a varié de 9 à 11 %, suivant les préparations.

ANALYSE : Dosage du bismuth : Le composé est calciné, et le résidu d'oxyde jaune est pesé à poids constant.

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calculé p.<br>C <sup>17</sup> H <sup>33</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,1917        | 0,0874                                | 45,58                                        | 45,91                                                                                             |
| 0,2317        | 0,1060                                | 45,74                                        |                                                                                                   |
| 0,2560        | 0,1169                                | 45,66                                        |                                                                                                   |
| 0,2486        | 0,1141                                | 45,89                                        |                                                                                                   |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE OLÉIQUE :

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 0/0 | Acide calculé p.<br>C <sup>17</sup> H <sup>33</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 0,5080        | 0,2838-0,2835 | 55,80               |                                                                          |
| 0,6130        | 0,3415-0,3410 | 55,62               | 55,84                                                                    |
| 0,4870        | 0,2705-0,2703 | 55,50               |                                                                          |
| 0,4793        | 0,2648-0,2645 | 55,18               |                                                                          |

L'examen de ces résultats montre que le composé obtenu répond sensiblement à la formule de l'oléate de bismuthyle. Sur ce sel nous avons dosé l'acide azotique comme précédemment, et nous avons trouvé que le produit en contenait 0,65 %.

PROPRIÉTÉS : L'oléate de bismuthyle se présente sous la forme d'une poudre jaune, amorphe qui est insoluble dans l'eau distillée et dans les dissolvants organiques suivants : alcools méthylique et éthylique, éther anhydre, acétone, huile d'olive, benzine, chloroforme, tétrachlorure et sulfure de carbone.

L'ACTION DE LA CHALEUR a été étudiée à 100° et à 250°, les résultats suivants sont obtenus :

| A 100°          |          | A 250°          |         |
|-----------------|----------|-----------------|---------|
| Prise d'essai   | 0,2695   | Prise d'essai   | 0,2295  |
| Après 24 heures | 0,2645   | Après 12 heures | 0,1870  |
| — 8 jours       | 0,2628   | — 48 —          | 0,1633  |
| — 10 —          | 0,2626   | — 60 —          | 0,1528  |
| — 20 —          | 0,2625   | — 68 —          | 0,1525  |
| Perte de poids  | = 2,59 % | Perte de poids  | 33,59 % |

L'étude de ces deux tableaux montre qu'à la température de 100° l'oléate de bismuthyle est à peu près stable ; en effet il n'a perdu que 2,59 % de son poids. A 250° il est en partie dissocié et diminue dans la proportion de 33,59 % ; après calcination on trouve 0 gr. 1050 d'oxyde jaune, soit une teneur de 68,85 % dans le produit après 68 heures de chauffage à 250°. Le composé obtenu ne correspond pas à un produit défini, et l'action dissociante de la chaleur est plus élevée par suite de la présence d'acide azotique dans le sel de bismuthyle.

En résumé, les oléates peuvent se préparer comme les autres sels déjà étudiés ; l'oléate neutre est isolé par action directe de l'acide sur l'oxyde, tandis que le sel de bismuthyle peut être obtenu par la méthode de double décomposition.

L'oléate neutre est plus soluble que tous les composés déjà étudiés, et il n'est pas dissocié par l'éther. Le sel neutre et le sel basique sont assez stables à la température de 100° ; à 250°, l'oléate neutre se décompose jusqu'à formation d'un produit dont la formule se rapproche de celle du composé suivant :  $2 (C^{17}H^{33}Co^2)^3 Bi Bi^2 O^3$ .

Le sel de bismuthyle se décompose à 250°, sous l'action de la chaleur et probablement par suite de la présence de traces d'acide azotique.

## CHAPITRE III

---

### Erucates de bismuth

---

Les différentes recherches effectuées dans la littérature chimique nous ont permis de constater qu'aucun sel à base de bismuth et d'acide érucique n'avait été encore isolé.

Avant d'aborder l'étude de ces composés nous indiquerons les modes de préparation de l'acide érucique, ainsi que le procédé qui nous a permis de l'obtenir au laboratoire.

L'ACIDE ÉRUCIQUE de formule  $C^{21}H^{41}Co^2H$  fait partie de la série des acides non saturés avec une liaison éthylénique. Il a été découvert par Darby (1) en 1849 dans l'huile de moutarde, ensuite Websky (2) et Reimer (3) le signalent dans l'huile de colza, puis Bull (4) dans les huiles de poissons ; la racine desséchée de betterave en renferme 19 %.

Les premiers procédés (5) d'extraction de l'acide érucique

---

(1) DARBY. — Ann. der Chem. und Pharm., 1849, 69, 1.

(2) WEBSKY. — Jahreshbericht der Pharm., 1853, 6, 443.

(3) REIMER. — Jahreshbericht der Pharm., 1886, 44, 3320.

(4) BULL. — Chemisches Zeitung, 1889, 996.

— Deuts. Ber. Chem. Gesells, 1906, 39, 3570.

(5) OTTO. — Ann. der Chem. und Pharm., 1863, 147, 182.

— Ann. der Chem. und Pharm., 1867, 163, 40.

— Journ. Pharm. Chim., 1864, 45, 103.

consistaient en une saponification par la litharge de l'huile de colza ; l'oléate de plomb était entraîné par un épuisement à l'éther, l'érucate de plomb restant était traité par un acide et à la suite de plusieurs cristallisations dans l'alcool, on obtenait l'acide érucique à l'état de pureté.

Cette méthode présente l'inconvénient suivant signalé par Fortelli et Fortini (1) : un traitement prolongé des sels de plomb par l'éther fait passer entièrement l'érucate de plomb dans la solution éthérée. Aujourd'hui elle est remplacée avantageusement par le procédé de Holde (2) qui fait cristalliser les acides gras de l'huile de colza dans l'alcool entre 0° et — 10° et qui purifie finalement l'acide obtenu par des précipitations fractionnées au moyen de l'acétate de magnésium.

Laroche et Juillard (3) préparent l'acide érucique en traitant les huiles de crucifères par la potasse alcoolique en solution très concentrée, l'érucate de potassium obtenu est décomposé par un acide minéral.

Après avoir étudié ces différents procédés, la méthode suivante a été adoptée ; elle peut se diviser en deux parties : d'abord la saponification de l'huile de colza avec libération des acides gras, puis la séparation de l'acide érucique par l'alcool glacé.

1) L'huile de colza est saponifiée par la potasse, dans ce but le mélange suivant est chauffé au bain-marie bouillant pendant 5 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux :

|                    |         |
|--------------------|---------|
| Huile de colza     | 500 gr. |
| Potasse alcoolique | 250 gr. |
| Alcool à 90°       | 500 gr. |

---

(1) FORTELLI et FORTINI. — Chemisches Zeitung, 1910, 690.

(2) HOLDE. — Zeits. fur ang. Chem., 1922, 47, 289.

(3) LAROCHE et JUILLARD. — Brevet 536741, 1920.

L'alcool est ensuite distillé et le savon dissout dans deux litres d'eau bouillante ; on ajoute en refroidissant de l'acide sulfurique étendu jusqu'à réaction acide. Il se forme à la surface des eaux-mères un gâteau jaune clair constitué par la totalité des acides gras. Ceux-ci sont isolés, puis lavés à l'eau distillée pour éliminer l'acide minéral.

2) L'acide oléique est entraîné par plusieurs lavages à l'alcool glacé et l'acide érucique est séparé à l'état de pureté par cristallisation dans l'alcool à 60°, à une température voisine de 0°.

Les cristaux sont essorés sur filtre Buchner et l'alcool est éliminé. 500 grammes d'huile de colza ont fourni 98 grammes d'acide érucique, soit un rendement de 19,60 %.

Les constantes physiques du produit ainsi isolé sont indiquées ci-après en même temps que celles trouvées par divers auteurs.

La comparaison des chiffres permet de constater que le produit préparé est de l'acide érucique sensiblement pur.

|                    | Acide préparé   | Acide pur          |
|--------------------|-----------------|--------------------|
| Point de fusion    | 34°             | 34°(1) 35°5,2      |
| Point d'ébullition | 260° sous 10 mm | 254° sous 10 mm(3) |
| Indice d'iode      | I = 74          | I = 75(4)          |

ACTION DE L'ACIDE ÉRUCIQUE SUR L'OXYDE JAUNE DE BISMUTH :  
L'acide érucique ne réagit pas sur l'oxyde de bismuth en excès même à la température du bain-marie bouillant, tant que l'on n'ajoute pas une petite quantité d'eau. De plus, la réaction

(1) OTTO. — Ann. der Chem. und Pharm., 1867, 143, 40.

(2) HOLDE. — Zeits. für ang. Chem., 1922, 47, 289.

(3) KRAFFT et NORDLINGER. — Deuts. Ber. Chem. Gesells, 1896, 29, 1324.

(4) HOLDE. — Zeits für ang. Chem., 1922, 47, 289.

n'est pas complète, si on ne continue pas l'action de la chaleur en milieu benzénique. L'analyse a montré que le corps soluble dans la benzine avant ce dernier traitement ne contenait que 16 à 17 % d'oxyde jaune. Un essai effectué sans excès d'oxyde a permis de constater, après 48 heures de chauffage en milieu benzénique la formation d'un produit insoluble à 43 % d'oxyde de bismuth, la teneur du sel soluble ne dépassant pas 17 %. Cet essai montre que pour isoler le sel neutre il est indispensable d'ajouter un excès d'oxyde.

### **Erucate neutre de bismuth ( $C_{21}H_{41}Co^2$ )<sup>3</sup> Bi**

**1<sup>re</sup> PRÉPARATION :** La méthode employée est semblable à celle qui a permis d'obtenir les sels neutres précédemment étudiés. Les quantités de corps utilisées sont calculées d'après leur poids moléculaire, mais avec un excès de 10 % d'oxyde, soit pour 20 gr. 28 d'acide érucique, 5 gr. 10 d'oxyde jaune de bismuth.

Le chauffage est commencé en milieu aqueux, puis après élimination de l'eau, continué en milieu benzénique pendant 48 heures.

Un épuisement à la benzine chaude en suivant la technique habituelle permet d'isoler deux composés, l'un neutre soluble, l'autre basique insoluble. Le rendement en erucate neutre correspond ici à 73,85 %, dans une autre préparation, il n'était que de 71 %.

**ANALYSE :** Le sel neutre privé de dissolvant par distillation est desséché dans le vide jusqu'à poids constant et soumis à l'analyse qui a donné les résultats suivants :

**DOSAGE DU BISMUTH :** Par calcination du sel suivant la technique habituelle.

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calculé p.<br>(C <sup>21</sup> H <sup>41</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,3215        | 0,0609                                | 18,94                                        |                                                                                                                 |
| 0,3730        | 0,0705                                | 18,90                                        | 19,03                                                                                                           |
| 0,3262        | 0,0613                                | 18,79                                        |                                                                                                                 |
| 0,3770        | 0,0711                                | 18,85                                        |                                                                                                                 |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE : L'érucate neutre est décomposé par de l'acide chlorhydrique dilué ; un épuisement à l'éther entraîne l'acide érucique libéré qui est pesé à poids constant après évaporation du dissolvant.

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p 0/0 | Acide calculé p.<br>(C <sup>21</sup> H <sup>41</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,4060        | 0,3312-0,3305 | 81,40              |                                                                                        |
| 0,5053        | 0,4150-0,4143 | 81,99              | 83,18                                                                                  |
| 0,3345        | 0,2777-0,2775 | 82,95              |                                                                                        |
| 0,4981        | 0,4090-0,4084 | 81,98              |                                                                                        |

L'examen de ces deux tableaux permet de constater que le composé soluble dans la benzine, obtenu par action directe de l'acide érucique sur l'oxyde jaune répond à la formule de l'érucate neutre de bismuth (C<sup>21</sup>H<sup>41</sup>Co<sup>2</sup>)<sup>3</sup>Bi.

2<sup>e</sup> PRÉPARATION : La méthode par double décomposition jusqu'ici employée pour la préparation des composés basiques ne permet pas d'isoler le sel de bismuthyle, mais l'érucate neutre comme le montre l'expérience suivante.

On prépare les deux liqueurs suivantes :

*Solution 1.*

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| Acide érucique    | 10 gr. 14          |
| Lessive de sodium | 3 cm <sup>3</sup>  |
| Glycérine         | 20 cm <sup>3</sup> |
| Eau               | 20 cm <sup>3</sup> |

Après 20 minutes de chauffage au bain-marie bouillant, le mélange ci-dessus est devenu limpide ; on verse alors lentement et en agitant la liqueur bismuthique ainsi constituée :

*Solution 2.*

|                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| Azotate de bismuth hydraté | 4 gr. 84          |
| Glycérine                  | 5 cm <sup>3</sup> |
| Eau                        | 5 cm <sup>3</sup> |

Il se forme un précipité qui est lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination complète des azotates ; le rendement s'élève dans cette préparation à 83 %.

ANALYSE : Le produit desséché et pesé à poids constant a été soumis à l'analyse qui a donné les résultats ci-dessous.

DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH :

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calculé p.<br>(C <sup>21</sup> H <sup>41</sup> Co <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Bi |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,3325        | 0,0624                                | 18,76                                        |                                                                                                                 |
| 0,2890        | 0,0535                                | 18,51                                        | 19,03                                                                                                           |
| 0,3864        | 0,0716                                | 18,56                                        |                                                                                                                 |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE ÉRUCIQUE :

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé<br>p. 0/0 | Acide calculé n°<br>(C <sup>21</sup> H <sup>41</sup> Co <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> B <sup>1</sup> |
|---------------|---------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,4860        | 0,3968-0,3960 | 81,48                  | 83,18                                                                                              |
| 0,5545        | 0,4530-0,4525 | 81,60                  |                                                                                                    |

Les chiffres donnés par l'analyse montrent que le produit obtenu par la méthode de double décomposition répond sensiblement à la formule de l'érucate neutre. Porté dans un ballon avec 10 fois son poids de benzine le composé ne se dissout

entièrement qu'après 12 heures de chauffage au bain-marie bouillant.

**PROPRIÉTÉS :** L'érucate neutre se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe, grasse au toucher, fusible à 41°.

**SOLUBILITÉ :** Les alcools éthylique, méthylique et l'éther le dissocient ; la benzine, l'éther de pétrole, le pétrole, l'huile d'olive le dissolvent faiblement ; le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone en solubilisent une plus grande quantité.

La solubilité a été étudiée quantitativement à la température de 15° dans un certain nombre de dissolvants organiques, en suivant la méthode précédemment employée, les résultats sont exprimés ci-dessous.

| Dissolvant employé. | Poids de corps dissous dans 100 cm <sup>3</sup> de solution | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> dans 100 gr. de corps dissous | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> calculé p. (C <sup>24</sup> H <sup>44</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ether               | 3,10                                                        | 17,50                                                        | 19,03                                                                                                        |
|                     | 3,06                                                        | 17,18                                                        |                                                                                                              |
|                     | 3,00                                                        | 15,42                                                        |                                                                                                              |
| Benzine             | 5,04                                                        | 18,70                                                        |                                                                                                              |
| Chloroforme         | 10,48 et 10,72                                              | 18 65 et 18,56                                               |                                                                                                              |
| Tétrachlorure       | 16,83                                                       | 18,80                                                        |                                                                                                              |
| Sulfure de carbone  | 20,07                                                       | 18,97                                                        |                                                                                                              |

L'examen de ce tableau permet de constater que l'érucate neutre de Bismuth est assez soluble dans les dissolvants organiques employés ; l'éther le dissocie légèrement.

La solubilité dans l'huile d'olive, à la température de 15°, a été étudiée en suivant la technique habituelle, deux analyses ont donné les résultats ci-après :

| Oxyde jaune pour 100 cm <sup>3</sup><br>d'huile à 15° | Erucate neutre dissous<br>dans 100 cm <sup>3</sup> d'huile |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 0,0324                                                | 0,170                                                      |
| 0,0364                                                | 0,191                                                      |

L'érucate comme les autres sels neutres déjà étudiés, est peu soluble dans l'huile.

**ACTION DE L'EAU :** Le sel n'est pas décomposé par un contact prolongé avec de l'eau distillée. En solution benzénique, l'érucate neutre n'est également pas dissocié par l'eau, ainsi que le montre l'expérience suivante : 0 gr. 2920 de produit sont dissous dans 10 centimètres cubes de benzine ; on ajoute 5 centimètres cubes d'eau distillée, le mélange est agité tous les jours ; au bout d'une semaine, la couche aqueuse et la couche benzénique sont restées parfaitement claires. L'eau est séparée au moyen d'une ampoule à décantation, la benzine évaporée dans un creuset préalablement taré, laisse comme résidu la totalité du sel dissous ; après calcination on retrouve 6 gr.,0551 d'oxyde jaune de bismuth, soit une teneur de 18,86 % correspondant à la teneur de l'érucate neutre.

**ACTION DE LA CHALEUR :** Comme précédemment, l'action de la chaleur a été étudiée à 100° dans une étuve et à 250° dans un four électrique à résistance de nichrome.

A 100°

|                 |        |
|-----------------|--------|
| Prise d'essai   | 0,4620 |
| Après 48 heures | 0,4618 |
| — 8 jours       | 0,4550 |
| — 15 —          | 0,4515 |
| — 30 —          | 0,4485 |
| — 40 —          | 0,4482 |
| Perte de poids  | 2,98 % |

L'érucate neutre est à peu près stable à la température de 100°, après 40 jours il a perdu 2,98 % de son poids, après calcination il reste 0,0870 d'oxyde jaune, soit une teneur en oxyde de 19,91 % dans le produit ainsi traité.

A 250° à la pression atmosphérique :

|                  |         |
|------------------|---------|
| Prise d'essai    | 0,8762  |
| Après 2 heures   | 0,7530  |
| — 6 —            | 0,6325  |
| — 12 —           | 0,5462  |
| — 24 —           | 0,5108  |
| — 48 —           | 0,4990  |
| — 60 —           | 0,4987  |
| Perte de poids : | 43,08 % |

Le sel est nettement décomposé, après 60 heures de chauffage il a perdu 43,08 % de son poids ; on trouve 0 gr. 1665 d'oxyde jaune après calcination, ce qui donne une teneur de 33,40 % en oxyde dans le produit chauffé à 250°. Le corps formé n'est pas nettement défini, mais sa formule se rapproche de celle du composé basique suivant  $2(C^{21}H^{41}Co^2)^3Bi\ Bi_2O_3$  qui contient 31,91 % d'oxyde jaune de bismuth.

### Erucate basique $C^{21}H^{41}Co^2BiO$

Le composé insoluble dans la benzine provenant de l'action de l'acide érucique sur l'oxyde de bismuth en excès a été analysé après dessiccation complète dans le vide. Les résultats ci-dessous sont obtenus.

DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH : Le composé insoluble, étant calciné, laisse un résidu d'oxyde jaune qui est pesé à poids constant.

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> calculé p.<br>C <sup>24</sup> H <sup>41</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,3120        | 0,1598                                | 51,22                                        |                                                                                                   |
| 0,3522        | 0,1798                                | 51,05                                        | 41,35                                                                                             |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE ÉRUCIQUE : En suivant la méthode déjà employée :

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 0/0 | Acide calculé p.<br>C <sup>24</sup> H <sup>41</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 0,4582        | 0,2339-0,2335 | 50,97               | 60,24                                                                    |

Les chiffres donnés par l'analyse montrent que le composé insoluble dans la benzine contient un excès de bismuth et ne répond pas à la formule de l'érucate de bismuthyle.

La méthode par double décomposition fournissant, comme nous l'avons vu, un composé neutre, le sel basique a été obtenu en décomposant le sel neutre au moyen de l'alcool méthylique.

PRÉPARATION : 10 grammes d'érucate neutre préparé par double décomposition sont additionnés de 50 centimètres cubes d'alcool méthylique, on agite, après 4 jours, le mélange est filtré et le résidu épuisé en plusieurs fois avec de l'alcool ; après départ complet du dissolvant, le composé insoluble est analysé. Le rendement en érucate de bismuthyle correspond à 37 % de sel neutre ; dans une autre préparation il s'élevait à 35,20 %.

DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH :

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>2</sup> calculé p.<br>C <sup>24</sup> H <sup>41</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,1941        | 0,0811                                | 41,78                                        |                                                                                                   |
| 0,2555        | 0,1062                                | 41,56                                        | 41,35                                                                                             |
| 0,2187        | 0,0900                                | 41,15                                        |                                                                                                   |
| 0,2412        | 0,0994                                | 41,21                                        |                                                                                                   |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE ÉRUCIQUE :

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 100 | Acide calculé p.<br>C <sup>22</sup> H <sup>44</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 0,3865        | 0,2325-0,2318 | 59,97               |                                                                          |
| 0,2670        | 0,1610-0,1608 | 60,22               | 60,24                                                                    |

L'examen de ces chiffres montre que l'érucate neutre est entièrement dissocié par l'alcool méthylique avec formation de sel de bismuthyle. Un dosage colorimétrique nous a montré que le produit obtenu contenait 0 gr. 02 % d'acide azotique.

PROPRIÉTÉS : Le sel basique ainsi préparé se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe non fusible à 200°. Il est insoluble dans les dissolvants organiques employés pour le sel neutre, l'eau ne le décompose pas.

L'ACTION DE LA CHALEUR a été étudiée à 100° dans une étuve bien réglée et à 250° dans un four à résistance de nichrome, le sel étant nettement décomposé à cette température.

A 100° :

|                 |        |
|-----------------|--------|
| Prise d'essai   | 0,5362 |
| Après 24 heures | 0,5330 |
| — 8 jours       | 0,5315 |
| — 15 —          | 0,5306 |
| — 30 —          | 0,5302 |
| Perte de poids  | 1,13 % |

L'érucate de bismuthyle est à peu près stable à la température de 100° ; en effet, il n'a perdu après 30 jours, que 1,13 % de son poids ; après calcination, on trouve 0 gr. 2234 d'oxyde jaune, ce qui correspond à une teneur de 42,13 % dans le produit traité à 100°.

À 250° la perte d'acide est plus élevée, ainsi que le montre le tableau suivant :

|                  |         |
|------------------|---------|
| Prise d'essai    | 0,3485  |
| Après 2 heures   | 0,2990  |
| — 6 —            | 0,2768  |
| — 12 —           | 0,2675  |
| — 24 —           | 0,2622  |
| — 48 —           | 0,2613  |
| Perte de poids : | 25,02 % |

Après 48 heures de chauffage à 250°, l'érucate de bismuthyle a perdu 25,02 % de son poids ; à ce moment il contient 54,91 % d'oxyde jaune ; la décomposition est plus élevée qu'avec le sel neutre, ce fait provenant de la présence de traces d'acide azotique dans le produit.

En résumé, l'érucate neutre de bismuth peut être obtenu, à l'état de pureté, par action directe de l'acide érucique sur l'oxyde jaune de bismuth, à condition d'employer un excès de ce dernier.

La méthode par double décomposition, qui jusqu'ici permettait d'isoler le sel de bismuthyle, ne donne qu'un composé entièrement soluble dans la benzine répondant sensiblement à la formule de l'érucate neutre.

Le sel de bismuthyle a néanmoins été préparé par dissociation du composé neutre au moyen de l'alcool méthylique.

L'érucate neutre est soluble dans les dissolvants organiques non oxygénés, l'huile le dissout cependant en très petites quantités.

À 100° les deux composés sont à peu près stables ; à 250° le sel neutre perd une grande partie de son acide sans donner de composé nettement défini. Le sel de bismuthyle se dissocie également à 250°, sous l'action de la chaleur et la perte de poids est plus élevée par suite des traces d'acide azotique qui souillent le produit.

## TROISIÈME PARTIE

---

# Sels de bismuth formés avec un acide à liaison acétylénique

---

## Béhénolates de bismuth

---

Avant d'aborder l'étude de ces composés, nous rappellerons les travaux des différents auteurs sur l'acide béhénolique, ainsi que la méthode employée au laboratoire qui nous a permis d'obtenir cet acide à l'état sensiblement pur.

L'ACIDE BÉHÉNOLIQUE comme le montre sa formule  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^7 \text{C} \equiv \text{C} (\text{CH}_2)^{11} \text{CO}_2\text{H}$  fait partie de la série acétylénique.

O. Hausknect (1) l'a préparé en traitant le bromure de l'acide érucique  $\text{C}^{22}\text{H}^{42}\text{Br}^2\text{O}^2$  pendant 8 heures à  $150^\circ$  par une solution alcoolique de potasse, il se forme une masse blanche,

---

(1) OTTO HAUSKNECT. — Ann. der Chem. und Pharm., 1867, 163, 40.

— Bulletin de la Société de Chimie, 1868, 9, 481.

qui, dissoute dans l'eau et traitée par l'acide chlorhydrique, fournit un acide solide cristallisable dans l'alcool bouillant en aiguilles blanches et brillantes, dont le point de fusion correspond à 57°5.

Holt (1), en 1892, reprend les travaux de Hausknecht et par le même procédé isole de l'acide béhénolique pur à point de fusion identique. Baruch (2), puis Alex. Muller (3) étudient sa constitution et sa cristallisation ; Lionel Simonsen (4), en 1929, en fait la synthèse.

L'acide destiné à l'étude des béhénolates de bismuth a été obtenu par la méthode suivante qui peut se diviser en deux parties : d'abord préparation du dérivé dibromé de l'acide érucique  $C^{22}H^{42}Br^2O^2$ , puis décomposition de ce bromure primitif avec élimination de deux molécules d'acide bromhydrique.

Cinquante grammes de brome sont versés dans un ballon de 1500 centimètres cubes contenant un litre d'eau distillée, 100 grammes d'acide érucique sont ajoutés et le ballon est bouché soigneusement. On agite, puis le ballon est porté pendant trente minutes dans un bain-marie réglé à 50°, il se forme un dibromure blanc qui est lavé avec 500 centimètres cubes d'eau distillée.

Cent grammes de potasse caustique et un litre d'alcool sont ajoutés sur le produit, le ballon est muni d'un réfrigérant ascendant, l'appareil est porté dans un bain-marie bouillant et l'action de la chaleur est poursuivie pendant 12 heures.

L'alcool est distillé, et le savon dissout dans de l'eau chaude est décomposé par addition d'acide sulfurique dilué jusqu'à réaction acide.

L'acide béhénolique libéré est lavé à l'eau distillée pour en-

---

(1) LIONEL SIMONSEN. — Chemisches Centralblatt, 1929, 2, 32.

(2) HOLT. — Deuts. Ber. Chem. Gesells, 1892, 25, 961.

(3) BARUCH. — Deuts. Ber. Chem. Gesells, 1893, 26, 1867.

(4) A. MULLER. — Chemisches Centralblatt, 1927, 2, 780.

traîner toute trace d'acide sulfurique. On le fait cristalliser dans son poids d'alcool à une température de 10°, puis il est essoré sur un filtre Buchner.

Après deux cristallisations, on obtient un acide sensiblement pur qui fond à 57°, le point de fusion donné par les auteurs correspondant à 57°5.

L'indice d'iode a été déterminé par Quensell (1) qui indique 74,7, puis par Lewkowitsch (2) qui donne 74,4 ; sur l'acide préparé au laboratoire nous avons trouvé 76. La littérature chimique ne cite pas le point d'ébullition, ni la densité de l'acide béhénolique, ces deux constantes étudiées au laboratoire ont donné les résultats suivants :

Point d'ébullition : 210° sous 15 mm.

Densité  $d_{40}^{70} = 0,8425$

100 grammes d'acide érucique ont fourni 50 grammes environ d'acide béhénolique, ce qui donne un rendement de 50 % au lieu d'un rendement théorique de 82 %.

#### ACTION DE L'ACIDE BÉHÉNOÏQUE SUR L'OXYDE JAUNE DE BISMUTH.

Au cours de ces expériences nous avons remarqué que l'acide béhénolique réagissait de la même façon que l'acide érucique sur l'oxyde jaune de bismuth en excès. En effet, à la température du bain-marie bouillant il ne se produit aucune réaction tant qu'on n'ajoute pas une petite quantité d'eau. De plus, l'opération doit être continuée en milieu benzénique, avant ce dernier traitement, le composé soluble dans la benzine ne contenait que 17,50 % d'oxyde jaune, au lieu de la teneur théorique de 19,13 % pour le sel neutre.

Un essai a été effectué sans excès d'oxyde et bien que l'action de la chaleur soit prolongée pendant 6 jours en milieu

(1) QUENSELL. — Deuts. Ber. Chem. Gesells, 1909, 42, 2451.

(2) LEWKOWITSCH. — Les huiles essentielles, 1929, 1, 602.

benzénique, il reste toujours 3 à 4 % d'un résidu insoluble contenant 42,50 % d'oxyde jaune et la teneur du composé soluble ne dépasse pas 18. %.

Cette dernière expérience montre que pour obtenir le sel neutre il est indispensable d'opérer en présence d'un excès d'oxyde de bismuth.

### Béhénolate neutre de bismuth ( $C^{24}H^{59}O_3Bi$ )

**1<sup>re</sup> PRÉPARATION :** La méthode employée est toujours la même, elle a été exposée en détail pour la préparation du décyolate neutre. Les quantités de corps mises en présence sont calculées d'après le poids moléculaire, mais avec un excès de 10 % d'oxyde, soit pour 20 gr. 16 d'acide béhénolique, 5 gr. 10 d'oxyde jaune de bismuth.

L'opération est commencée en présence de 20 centimètres cubes d'eau distillée, à la température du bain-marie bouillant pendant 24 heures, puis continuée pendant 50 heures en milieu benzénique, après élimination complète de l'eau.

Un épuisement à la benzine chaude permet d'isoler le sel neutre qui est totalement privé de dissolvant par distillation, puis par évaporation dans le vide. Le produit insoluble est également desséché et pesé jusqu'à poids constant. Le rendement en béhénolate neutre correspondait à 75 % dans une première préparation ; dans une autre, il n'était que de 71 %.

**ANALYSE :** On a déterminé successivement la teneur centésimale en oxyde de bismuth et en acide béhénolique.

**DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH :** Le sel, après calcination, laisse un résidu d'oxyde jaune qui est pesé jusqu'à poids constant.

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calculé p.<br>(C <sup>21</sup> H <sup>39</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,3407        | 0,0649                                | 19,05                                        |                                                                                                                 |
| 0,4010        | 0,0765                                | 19,07                                        | 19,13                                                                                                           |
| 0,3230        | 0,0617                                | 19,10                                        |                                                                                                                 |
| 0,3203        | 0,0610                                | 19,04                                        |                                                                                                                 |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE : Le béhénolate neutre est décomposé par de l'acide chlorhydrique dilué, puis un épuisement à l'éther entraîne l'acide béhénolique qui est pesé après évaporation du dissolvant.

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 0/0 | Acide calculé p.<br>(C <sup>21</sup> H <sup>39</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,5060        | 0,4200-0,4150 | 82,01               |                                                                                        |
| 0,4912        | 0,4038-0,4038 | 82,20               |                                                                                        |
| 0,4565        | 0,3740-0,3736 | 81,84               | 83,09                                                                                  |
| 0,4722        | 0,3855-0,3848 | 81,51               |                                                                                        |

Les résultats données par l'analyse montrent que le composé soluble dans la benzine, provenant de l'action de l'acide sur l'oxyde jaune en excès, répond à la formule du béhénolate neutre de bismuth (C<sup>21</sup>H<sup>39</sup>Co<sup>2</sup>)<sup>3</sup>Bi.

2<sup>e</sup> PRÉPARATION : Comme nous l'avons déjà remarqué avec l'acide érucique la méthode de double décomposition en milieu glycéринé ne permet pas d'isoler le béhénolate de bismuthyle, mais le sel neutre.

On effectue les deux liqueurs suivantes :

*Solution 1.*

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| Acide béhénolique | 10 gr. 08          |
| Lessive de sodium | 3 cm <sup>3</sup>  |
| Glycérine         | 20 cm <sup>3</sup> |
| Eau distillée     | 20 cm <sup>3</sup> |

Après quelques minutes de chauffage au bain-marie bouillant, le mélange ci-dessus devient entièrement limpide ; on y ajoute alors la liqueur bismuthique ainsi préparée à froid.

*Solution 2.*

|                                   |                   |
|-----------------------------------|-------------------|
| Azotate neutre de bismuth hydraté | 4 gr. 84          |
| Glycérine                         | 5 cm <sup>3</sup> |
| Eau distillée                     | 5 cm <sup>3</sup> |

Il se forme un précipité blanc qui est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à élimination complète des azotates, puis desséché dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Le rendement s'élève à 78 %.

ANALYSE : Le composé pesé jusqu'à poids constant, sa constitution est déterminée par les méthodes d'analyse préalable-ment décrites.

DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH :

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calculé p.<br>(C <sup>21</sup> H <sup>30</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,2703        | 0,0510                                | 18,86                                        | 19,13                                                                                                           |
| 0,3390        | 0,0642                                | 18,93                                        |                                                                                                                 |
| 0,4055        | 0,0771                                | 19,01                                        |                                                                                                                 |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE BÉHÉNOLIQUE :

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 0/0 | Acide calculé p.<br>(C <sup>21</sup> H <sup>30</sup> Co <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> Bi |
|---------------|---------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,4592        | 0,3742-0,3738 | 81,40               | 83,09                                                                                  |
| 0,4638        | 0,3770-0,3761 | 81,09               |                                                                                        |

Les chiffres donnés par l'analyse montrent que le produit obtenu par la méthode de double décomposition répond sensiblement à la formule du béhénolate neutre de bismuth.

Placé dans un ballon avec 10 fois son poids de benzine le composé ci-dessus ne se dissout entièrement qu'après 24 heures de chauffage au bain-marie bouillant.

PROPRIÉTÉS : Le béhénolate neutre se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe fusible à 67°.

SOLUBILITÉ : Les alcools méthylique et éthylique le dissolvent ainsi que l'éther. Il est complètement mais faiblement soluble dans l'acétone, l'éther acétique, l'huile d'olive, la benzine, le pétrole ; le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone le dissolvent en plus grande proportion.

La solubilité a été étudiée quantitativement dans un certain nombre de dissolvants à la température de 15°, les résultats sont exprimés dans le tableau suivant :

| Dissolvant employé | Poids de corps dissous dans 100 cm <sup>3</sup> de solution | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> dans 100 gr. de corps dissous | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calculé p. (C <sup>21</sup> H <sup>36</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> Bi |
|--------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ether              | 0,94                                                        | 12,23                                                        | 19,13                                                                                                       |
| Benzine            | 6,70                                                        | 19,10                                                        |                                                                                                             |
| Chloroforme        | 4,55                                                        | 19,08                                                        |                                                                                                             |
| Tétrachlorure      | 5,79                                                        | 19,06                                                        |                                                                                                             |
| Sulfure de carbone | 8,81                                                        | 19,04                                                        |                                                                                                             |

L'examen des chiffres ci-dessus montre que le béhénolate neutre est dissocié par l'éther, tandis que les autres liquides organiques le dissolvent sans le décomposer.

La solubilité a été également étudiée dans l'huile d'olive à 15°, la méthode employée a été déjà décrite, deux dosages ont donné les résultats ci-dessous :

| Oxyde jaune pour 100 cm <sup>3</sup> d'huile à 15° | Béhénolate neutre dissous dans 100 cm <sup>3</sup> d'huile |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 0,0350                                             | 0,1832                                                     |
| 0,0365                                             | 0,1910                                                     |

Le béhénolate neutre, comme les sels précédemment préparés, est peu soluble dans l'huile à la température de 15°.

**ACTION DE L'EAU.** — Le sel neutre est décomposé par un contact prolongé avec l'eau distillée. En solution benzénique il est également dissocié par ce liquide ainsi que le montre l'expérience suivante :

10 centimètres cubes de benzine, contenant quarante centigrammes de béhénolate neutre en solution, sont additionnés de 5 centimètres cubes d'eau distillée, après 24 heures on observe un trouble et après 15 jours, la formation d'un précipité. Celui-ci est recueilli sur un filtre, lavé à la benzine et desséché dans le vide ; il est ensuite porté dans un creuset taré, une première pesée indique le poids du précipité soit dans l'expérience actuelle 0 gr. 1907, une deuxième pesée après calcination donne la teneur en oxyde jaune du précipité lavé et desséché ; le résidu d'oxyde correspondait à 0 gr. 0783, soit un pourcentage de 41,06 %, au lieu de la teneur initiale de 19,10 pour 100 grammes de béhélonate neutre. L'eau a donc dissocié le sel neutre et le lavage à la benzine a entraîné l'acide libre, le résidu a sensiblement la même teneur en oxyde que le béhénolate de bismuthyle.

**ACTION DE LA CHALEUR :** Dans un premier essai le sel a été placé dans une étuve réglée à 100°, puis dans un four électrique à 250° à la pression atmosphérique.

A 100°

|                  |        |
|------------------|--------|
| Prise d'essai    | 0,5110 |
| Après 48 heures  | 0,5102 |
| — 8 jours        | 0,5065 |
| — 15 —           | 0,5024 |
| — 30 —           | 0,5002 |
| — 40 —           | 0,4995 |
| Perte de poids : | 2,25 % |

L'exposé ci-dessus montre qu'à 100° le béhénolate neutre est assez stable ; après 40 jours il n'a perdu que 2,25 % de son poids, et après calcination on trouve 0 gr. 0976 d'oxyde jaune, soit une teneur de 19,53 % dans le résidu.

A la température de 250° le béhénolate neutre est nettement décomposé, comme il est facile de le constater en consultant le tableau suivant :

A 250°

|                  |         |
|------------------|---------|
| Prise d'essai    | 0,4141  |
| Après 6 heures   | 0,3608  |
| — 12 —           | 0,3261  |
| — 24 —           | 0,3048  |
| — 38 —           | 0,2143  |
| — 60 —           | 0,2138  |
| Perte de poids : | 48,36 % |

A cette température le sel diminue dans la proportion de 48,36 %. Après calcination, le poids d'oxyde jaune s'élevait à 0 gr. 0790 ce qui donne une teneur de 36,95 % en oxyde dans le résidu. Le produit formé ne correspond pas à un composé défini, il a cependant une composition assez voisine du sel basique suivant :  $2 (C^{21}H^{39}Co^2)^3 Bi Bi_2O^3$  dont la teneur théorique en oxyde est de 32,04 %.

### Béhénolate basique $C^{21} H^{39} Co^2 BiO$

Le composé insoluble résultant de l'action de l'acide béhénolique sur l'oxyde de bismuth en excès, est totalement privé de sel neutre par un épuisement à la benzine, puis analysé après élimination complète du dissolvant.

DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH : Après calcination du composé dans un creuset de porcelaine, le résidu d'oxyde jaune est pesé à poids constant.

| Prise d'essai | O <sup>s</sup> Bi <sup>s</sup> trouvé | O <sup>s</sup> Bi <sup>s</sup> trouv p 0,0 | O <sup>s</sup> Bi <sup>s</sup> calculé p.<br>C <sup>s</sup> H <sup>30</sup> Co <sup>s</sup> Bi <sup>s</sup> O |
|---------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,1576        | 0,0808                                | 51,26                                      |                                                                                                               |
| 0,2512        | 0,1305                                | 51,16                                      | 41,50                                                                                                         |

DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE BÉHÉNOLIQUE : Après dissociation du sel au moyen d'acide chlorhydrique dilué, l'acide béhénolique est entraîné par plusieurs épuisements à l'éther et pesé à poids constant après évaporation du dissolvant.

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 0,0 | Acide calculé p.<br>C <sup>s</sup> H <sup>30</sup> Co <sup>s</sup> Bi <sup>s</sup> O |
|---------------|---------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,4570        | 0,2320-0,2313 | 50,61               | 60,10                                                                                |

L'examen des chiffres trouvés montre que le produit insoluble dans la benzine contient un excès d'oxyde jaune et ne répond pas à la formule du sel de bismuthyle ; la méthode par double décomposition donnant le composé neutre, le sel basique a été isolé par dissociation du béhénolate neutre au moyen de l'alcool méthylique.

PRÉPARATION : 10 gr. de béhénolate neutre sont agités avec 50 centimètres cubes d'alcool méthylique, après 6 jours le précipité formé est recueilli sur un filtre et lavé complètement avec le même liquide organique. Le résidu est ensuite privé de dissolvant dans le vide en présence d'acide sulfurique. Le rendement était de 33 % dans une première préparation, dans un autre essai il s'élevait à 38 %.

ANALYSE : La composition centésimale des deux composés ainsi obtenus est déterminée par les méthodes d'analyse adoptées pour l'étude des autres sels.

**DOSAGE DE L'OXYDE DE BISMUTH**

| Prise d'essai | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> trouvé p. 0/0 | O <sup>3</sup> Bi <sup>3</sup> calculé p.<br>C <sup>21</sup> H <sup>30</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,2275        | 0,0940                                | 41,30                                        |                                                                                                   |
| 0,2470        | 0,1023                                | 41,41                                        | 41,50                                                                                             |
| 0,2573        | 0,1080                                | 41,97                                        |                                                                                                   |
| 0,3404        | 0,1432                                | 42,06                                        |                                                                                                   |

**DOSAGE PONDÉRAL DE L'ACIDE BÉHÉNOLIQUE :**

| Prise d'essai | Acide trouvé  | Acide trouvé p. 0/0 | Acide calculé p.<br>C <sup>21</sup> H <sup>30</sup> Co <sup>2</sup> Bi O |
|---------------|---------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 0,4960        | 0,2988-0,2981 | 60,10               |                                                                          |
| 0,5843        | 0,3530-0,3525 | 60,32               | 60,10                                                                    |
| 0,3580        | 0,2153-0,2145 | 59,91               |                                                                          |
| 0,3765        | 0,2252-0,2244 | 59,60               |                                                                          |

Ces résultats indiquent que le béhénolate neutre comme l'érucate est dissocié par l'alcool méthylique, avec formation de sel de bismuthyle. Un dosage colorimétrique avec le réactif sulfosalicylique nous a montré que le produit obtenu contenait 0 gr. 06 % d'acide azotique.

**PROPRIÉTÉS :** Le béhénolate basique ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre jaune claire amorphe.

Contrairement au sel neutre il n'est pas dissocié par l'eau et par l'alcool. Il est insoluble dans les alcools éthylique et méthylique, dans l'éther, l'acétone, l'huile d'olive, la benzine, le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone.

**L'ACTION DE LA CHALEUR A ÉTÉ ÉTUDIÉE**, comme pour les autres sels, à 100° dans une étuve et à 250° dans un four électrique à résistance de nichrome ; la perte de poids est traduite par l'exposé ci-dessous.

A 100°

|                  |        |
|------------------|--------|
| Prise d'essai    | 0,5022 |
| Après 24 heures  | 0,4980 |
| — 8 jours        | 0,4965 |
| — 15 —           | 0,4957 |
| — 30 —           | 0,4955 |
| Perte de poids : | 1,33 % |

Le sel de bismuthyle n'est pas décomposé à 100°, après 30 jours il a diminué dans la proportion de 1,33 % ; après cette légère perte d'acide, le composé a été calciné, le résidu d'oxyde jaune pesait 0 gr. 2079, ce qui donne une teneur de 41,95 %.

A 250°

|                  |         |
|------------------|---------|
| Prise d'essai    | 0,2512  |
| Après 2 heures   | 0,2465  |
| — 6 —            | 0,2180  |
| — 12 —           | 0,2094  |
| — 24 —           | 0,2013  |
| — 48 —           | 0,1988  |
| — 60 —           | 0,1985  |
| Perte de poids : | 20,97 % |

A 250°, le béhénolate de bismuth est décomposé, il perd 21 % de son poids, après calcination on trouve 0 gr. 1039 d'oxyde jaune ; le composé, après 60 heures de chauffage contient donc 52,34 % d'oxyde. Le produit obtenu ne correspond pas à un sel défini et la décomposition due à l'action de la chaleur est accentuée par la présence de traces d'acide azotique.

En résumé, comme dans le cas des érucates préalablement étudiés, le béhénolate neutre peut être obtenu en utilisant soit l'action directe de l'acide sur l'oxyde de bismuth, soit la mé-

thode par double décomposition. Le sel de bismuthyle a été préparé par dissociation du sel neutre au moyen de l'alcool méthylique. Le béhénolate neutre est assez soluble dans les dissolvants organiques non oxygénés, mais l'eau et l'alcool le décomposent avec formation de sel de bismuthyle.

A 100° les deux composés ne perdent que très peu d'acide béhénolique, mais à 250° le sel neutre en libère une grande quantité sans donner de composé nettement défini.

Le sel basique de bismuth obtenu par la dissocia-tion du sel neutre est également décomposé à 250° sous l'action de la chaleur et probablement par suite de la présence des traces d'acide azotique qui souillent le produit.

---

## Conclusions

---

I. — Au cours de ces recherches, dans le but de préparer un certain nombre de sels de bismuth avec des acides organiques de la série acyclique nous avons examiné, tout d'abord, ces acides organiques.

Les corps suivants ayant été trouvés dans le commerce nous avons seulement vérifié leurs constantes physiques (acides décyclique, duodécyclique, tétradécyclique, stéarique, undécyclinique, oléique).

L'acide oléique a été purifié car il ne répondait pas aux essais indiqués par les auteurs comme spécifiques d'un corps pur.

Les acides érucique et béhénolique d'un usage peu courant ont été préparés au laboratoire à l'état de pureté.

II. — Nous avons isolé 8 sels neutres et 8 sels de bismuthyle.

a) Avec les acides saturés :

Le décylate neutre de bismuth  $(C^9H^{19}Co^2)^3$  Bi.

Le décylate de bismuthyle  $C^9H^{19}Co^2$  Bio.

Le duodécylate neutre de bismuth  $(C^{14}H^{23}Co^2)^3$  Bi.

Le duodécylate de bismuthyle  $C^{14}H^{23}Co^2$  Bio.

Le tétradécylate neutre de bismuth  $(C^{13}H^{27}Co^2)^3$  Bi.

Le tétradécylate de bismuthyle  $C^{13}H^{27}Co^2$  Bio.

Le stéarate neutre de bismuth  $(C^{17}H^{35}Co^2)^3$  Bi.

Le stéarate de bismuthyle  $C^{17}H^{35}Co^2$  Bio.

b) Avec les acides renfermant une liaison éthylénique :

L'undécylénate neutre de bismuth  $(C^{10}H^{19}Co^2)^3 Bi$ .

L'undécylénate de bismuthyle  $C^{10}H^{19}Co^2 Bio$

L'oléate neutre de bismuth  $(C^{17}H^{33}Co^2)^3 Bi$ .

L'oléate de bismuthyle  $C^{17}H^{33}Co^2 Bio$ .

L'érucate neutre de bismuth  $(C^{21}H^{41}Co^2)^3 Bi$ .

L'érucate de bismuthyle  $C^{21}H^{41}Co^2 Bio$ .

c) Avec un acide renfermant une liaison acétylénique :

Le béhénolate neutre de bismuth  $(C^{21}H^{39}Co^2)^3 Bi$ .

Le béhénolate de bismuthyle  $C^{21}H^{39}Co^2 Bio$ .

III. — Pour la *préparation des sels neutres*, nous avons employé le procédé utilisant l'action de l'acide sur l'oxyde de bismuth anhydre, au sein de la benzine. Nous avons remarqué que la présence d'une certaine quantité d'eau est indispensable pour que l'acide se combine à l'oxyde, ce qui fait admettre l'hypothèse que l'acide ne réagit qu'en solution aqueuse, car avec les acides de la série grasse très peu solubles dans l'eau, on observe que la réaction est très lente. Si l'on veut isoler les sels neutres il est nécessaire de terminer la préparation par une élimination totale de l'eau ajoutée au début, ou qui se forme au cours de la réaction, par un entraînement continu au moyen de benzine bouillante ; de plus, il est indispensable d'opérer en présence d'un excès d'oxyde.

L'érucate et le béhénolate neutres, préparés par ce procédé direct résultant de l'action de l'acide sur l'oxyde, ont été obtenus également par la méthode de double décomposition en milieu glycérimé ; mais le premier mode de préparation est préférable, car il permet d'isoler les sels neutres entièrement exempts d'acide azotique.

POUR LA PRÉPARATION DES SELS DE BISMUTHYLE, c'est la méthode, par double décomposition en milieu glycéринé, qui a été employée ; exception faite pour l'érucate et le béhénolate de bismuthyle qui ont été obtenus par dissociation du sel neutre au moyen de l'alcool méthylique.

IV. Les sels neutres sont solubles dans les dissolvants organiques non oxygénés, et un peu dans les huiles, le tableau ci-dessous permet de comparer leur solubilité dans plusieurs liquides organiques à la température de 15°.

| SELS NEUTRES SOLUBLES | dans<br>100 cm <sup>3</sup><br>de benzine | dans<br>100 cm <sup>3</sup> de<br>chloro-<br>forme | dans<br>100 cm <sup>3</sup> de<br>tétrachlore<br>de carbone | dans<br>100 cm <sup>3</sup> de<br>sulfure<br>de carbone | dans<br>100 cm <sup>3</sup><br>d'huile<br>d'olive |
|-----------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Décylate .....        | 1.47                                      | 1.41                                               | 2.10                                                        | 5 »                                                     | 0.018                                             |
| Duodécylate.....      | 1.70                                      | 1.63                                               | 1.73                                                        | 3.31                                                    | 0.10                                              |
| Tétradécylate .....   | 1.32                                      | 1.34                                               | 1.38                                                        | 3.63                                                    | 0.09                                              |
| Stéarate.....         | 1.11                                      | 1.10                                               | 1.69                                                        | 0.90                                                    | 0.12                                              |
| Undécylénate.....     | 1.57                                      | 1.51                                               | 2.52                                                        | 3.05                                                    | 0.06                                              |
| Oléate.....           | 7.22                                      | 6.38                                               | 7.27                                                        | 10.88                                                   | 0.15                                              |
| Erucate ..            | 5.04                                      | 10.48                                              | 16.83                                                       | 20.07                                                   | 0.19                                              |
| Béhénolate.....       | 6.70                                      | 4.55                                               | 5.79                                                        | 8.81                                                    | 0.19                                              |

On remarque que les sels neutres formés avec des acides renfermant une liaison éthylénique ou acétylénique, sont plus solubles que les composés préparés avec des acides saturés.

Par contre, les sels de bismuthyle sont totalement insolubles.

V. L'action de l'eau a été étudiée sur tous les sels, soit par contact direct, soit sur le produit en solution benzénique ; seul le béhénolate neutre se dissocie avec formation de béhénolats de bismuthyle.

L'éther sulfurique dissocie légèrement tous les sels neutres,

exception faite pour l'oléate neutre qui se dissout entièrement sans décomposition et dans la proportion de 6,05 %.

L'alcool méthylique dissocie l'érucate et le béhénolate neutres avec formation du sel de bismuthyle correspondant.

VII. Tous les composés ont été soumis à l'action de la chaleur à 100° et à 250°.

A 100° les sels neutres libèrent une partie de leur acide sans donner de composés définis. Les sels basiques restent à peu près stables à la même température.

A 250° le décylate neutre est entièrement dissocié et on obtient de l'oxyde de bismuth anhydre ; le duodécylate est fortement décomposé. Les autres sels le sont un peu moins, mais cependant tous très nettement et sans fournir de produits définis.

Les sels de bismuthyle qui ne sont pas dissociés à 100° perdent cependant une partie de leur acide à la température de 250° ; la dissociation due à l'action de la chaleur est accentuée par suite de la présence des traces d'acide azotique que contiennent nos composés basiques.

Vu, bon à imprimer :

Vu :

*Le Président de la Thèse,*

*Le Doyen de la Faculté,*

LEBEAU.

RADAIS.

*Vu et permis d'imprimer :*

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

S. CHARLÉTY.

---

## Table des Matières

---

|                    | Pages |
|--------------------|-------|
| Introduction ..... | 11    |

### PREMIÈRE PARTIE

#### SELS DE BISMUTH FORMÉS AVEC DES ACIDES SATURÉS

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| Chapitre Premier. — Décylates ..... | 17 |
| Chapitre II. — Duodécylates.....    | 35 |
| Chapitre III. — Tétradécylates..... | 47 |
| Chapitre IV. — Stéarates.....       | 59 |

### DEUXIÈME PARTIE

#### SELS DE BISMUTH FORMÉS AVEC DES ACIDES A LIAISON ÉTHYLÉNIQUE

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| Chapitre Premier. — Undécylénates..... | 70 |
| Chapitre II. — Oléates.....            | 82 |
| Chapitre III. — Erucates.....          | 94 |

### TROISIÈME PARTIE

#### SELS DE BISMUTH FORMÉS AVEC UN ACIDE A LIAISON ACÉTYLÉNIQUE

|                   |     |
|-------------------|-----|
| Béhénolates ..... | 106 |
| Conclusions ..... | 119 |

---

# Table des Matières

Page

|            |       |     |
|------------|-------|-----|
| I.         | ..... | 1   |
| II.        | ..... | 2   |
| III.       | ..... | 3   |
| IV.        | ..... | 4   |
| V.         | ..... | 5   |
| VI.        | ..... | 6   |
| VII.       | ..... | 7   |
| VIII.      | ..... | 8   |
| IX.        | ..... | 9   |
| X.         | ..... | 10  |
| XI.        | ..... | 11  |
| XII.       | ..... | 12  |
| XIII.      | ..... | 13  |
| XIV.       | ..... | 14  |
| XV.        | ..... | 15  |
| XVI.       | ..... | 16  |
| XVII.      | ..... | 17  |
| XVIII.     | ..... | 18  |
| XIX.       | ..... | 19  |
| XX.        | ..... | 20  |
| XXI.       | ..... | 21  |
| XXII.      | ..... | 22  |
| XXIII.     | ..... | 23  |
| XXIV.      | ..... | 24  |
| XXV.       | ..... | 25  |
| XXVI.      | ..... | 26  |
| XXVII.     | ..... | 27  |
| XXVIII.    | ..... | 28  |
| XXIX.      | ..... | 29  |
| XXX.       | ..... | 30  |
| XXXI.      | ..... | 31  |
| XXXII.     | ..... | 32  |
| XXXIII.    | ..... | 33  |
| XXXIV.     | ..... | 34  |
| XXXV.      | ..... | 35  |
| XXXVI.     | ..... | 36  |
| XXXVII.    | ..... | 37  |
| XXXVIII.   | ..... | 38  |
| XXXIX.     | ..... | 39  |
| XL.        | ..... | 40  |
| XLI.       | ..... | 41  |
| XLII.      | ..... | 42  |
| XLIII.     | ..... | 43  |
| XLIV.      | ..... | 44  |
| XLV.       | ..... | 45  |
| XLVI.      | ..... | 46  |
| XLVII.     | ..... | 47  |
| XLVIII.    | ..... | 48  |
| XLIX.      | ..... | 49  |
| L.         | ..... | 50  |
| LI.        | ..... | 51  |
| LII.       | ..... | 52  |
| LIII.      | ..... | 53  |
| LIV.       | ..... | 54  |
| LV.        | ..... | 55  |
| LVI.       | ..... | 56  |
| LVII.      | ..... | 57  |
| LVIII.     | ..... | 58  |
| LIX.       | ..... | 59  |
| LX.        | ..... | 60  |
| LXI.       | ..... | 61  |
| LXII.      | ..... | 62  |
| LXIII.     | ..... | 63  |
| LXIV.      | ..... | 64  |
| LXV.       | ..... | 65  |
| LXVI.      | ..... | 66  |
| LXVII.     | ..... | 67  |
| LXVIII.    | ..... | 68  |
| LXIX.      | ..... | 69  |
| LXX.       | ..... | 70  |
| LXXI.      | ..... | 71  |
| LXXII.     | ..... | 72  |
| LXXIII.    | ..... | 73  |
| LXXIV.     | ..... | 74  |
| LXXV.      | ..... | 75  |
| LXXVI.     | ..... | 76  |
| LXXVII.    | ..... | 77  |
| LXXVIII.   | ..... | 78  |
| LXXIX.     | ..... | 79  |
| LXXX.      | ..... | 80  |
| LXXXI.     | ..... | 81  |
| LXXXII.    | ..... | 82  |
| LXXXIII.   | ..... | 83  |
| LXXXIV.    | ..... | 84  |
| LXXXV.     | ..... | 85  |
| LXXXVI.    | ..... | 86  |
| LXXXVII.   | ..... | 87  |
| LXXXVIII.  | ..... | 88  |
| LXXXIX.    | ..... | 89  |
| LXXXX.     | ..... | 90  |
| LXXXXI.    | ..... | 91  |
| LXXXXII.   | ..... | 92  |
| LXXXXIII.  | ..... | 93  |
| LXXXXIV.   | ..... | 94  |
| LXXXXV.    | ..... | 95  |
| LXXXXVI.   | ..... | 96  |
| LXXXXVII.  | ..... | 97  |
| LXXXXVIII. | ..... | 98  |
| LXXXXIX.   | ..... | 99  |
| LXXXXX.    | ..... | 100 |



